

# Quantenmechanische Rechnungen an idealen Kristallen und an Kristallen mit Strukturgradienten

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Naturwissenschaften

vorgelegt beim Fachbereich 11  
der Johann Wolfgang Goethe-Universität  
in Frankfurt am Main

von  
Ute Hantsch  
aus Wien

Frankfurt am Main, 2004  
(D F 1)

vom Fachbereich 11 - Geowissenschaften / Geographie - der Johann Wolfgang Goethe-Universität als Dissertation angenommen.

Dekan: Prof. U. Schmidt

Gutachter: Prof. B. Winkler, PD Dr. Knorr

Datum der Disputation: 15. 04. 2005

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abbildungen</b>	<b>v</b>
<b>Tabellen</b>	<b>viii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Computerexperimente</b>	<b>5</b>
2.1 Einführung . . . . .	5
2.2 Reduzierte Modelle . . . . .	5
2.2.1 Einführung . . . . .	5
2.2.2 Pseudospinmodell . . . . .	6
2.2.3 Rigid Unit Modes . . . . .	6
2.3 Empirische Modelle . . . . .	7
2.3.1 Einführung . . . . .	7
2.3.2 Empirische Potentiale . . . . .	8
2.3.3 Das Programmpaket GULP . . . . .	10
2.4 Quantenmechanische Modelle . . . . .	11
2.4.1 Einführung . . . . .	11
2.4.2 Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie . . . . .	12
2.4.3 DFT-Rechnungen an Idealkristallen . . . . .	15
2.4.4 DFT-Rechnungen an Kristallen mit Strukturgradienten . . . . .	23
2.4.5 Das Programmpaket CASTEP . . . . .	24
2.4.5.1 Allgemeines . . . . .	24
2.4.5.2 Berechnung elastischer Eigenschaften mit CASTEP . . . . .	24
2.4.5.3 Berechnung von Bindungseigenschaften mit CASTEP . . . . .	26
2.4.6 Das Programmpaket ABINIT . . . . .	27
2.4.6.1 Allgemeines . . . . .	27
2.4.6.2 Linear Response Methode . . . . .	28

2.4.7	Das Programmpaket PARATEC . . . . .	28
<b>3</b>	<b>Rechnungen an Idealkristallen</b>	<b>31</b>
3.1	Einführung . . . . .	31
3.2	Elastische Eigenschaften von Kristallen - $\text{Ba}(\text{OH})_2$ . . . . .	31
3.2.1	Einleitung: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{A}(\text{OH})_2$ ( $\text{A} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) Verbindungen . . . . .	31
3.2.2	Details zur Durchführung der Rechnungen . . . . .	37
3.2.3	Ergebnisse . . . . .	38
3.2.3.1	Änderung struktureller Details unter Druck: Koordination von Barium . . . . .	38
3.2.3.2	Änderung struktureller Details unter Druck: O-H- und Wasserstoffbrückenbindungen . . . . .	40
3.2.3.3	Elastische Eigenschaften . . . . .	44
3.2.4	Zusammenfassung . . . . .	47
3.3	Bindungseigenschaften - Borate . . . . .	47
3.3.1	Einleitung: Boratkristalle als SHG Materialien . . . . .	47
3.3.1.1	Kurze Einführung in die nicht-lineare Optik - SHG . . . . .	47
3.3.1.2	Boratkristalle als NLO Materialien . . . . .	50
3.3.2	Details zur Durchführung der Rechnungen . . . . .	58
3.3.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	58
3.3.3.1	Kristallchemie . . . . .	58
3.3.3.2	Elastische Konstanten von LBO . . . . .	63
3.3.4	Zusammenfassung . . . . .	64
<b>4</b>	<b>Rechnungen an Kristallen mit Strukturgradienten</b>	<b>65</b>
4.1	Einführung . . . . .	65
4.2	Verzwilligte Phasen - $\text{SiO}_2$ . . . . .	66
4.2.1	Einleitung . . . . .	66
4.2.2	Details zur Durchführung der Rechnungen . . . . .	69
4.2.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	70
4.2.3.1	Geometrieoptimierungen und Energievergleich . . . . .	70
4.2.3.2	NMR Rechnungen . . . . .	74
4.2.3.3	Elastische Eigenschaften . . . . .	76
4.2.4	Zusammenfassung . . . . .	82
4.3	Verzwilligte Phasen - $\text{BeH}_2$ . . . . .	83
4.3.1	Einleitung . . . . .	83



4.3.2	Details zur Durchführung der Rechnungen . . . . .	84
4.3.3	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	85
4.3.4	Zusammenfassung . . . . .	95
4.4	Domänenstrukturen - $\text{Na}_3\text{OCN}$ . . . . .	95
4.4.1	Einleitung . . . . .	95
4.4.2	Details zur Durchführung der Rechnungen . . . . .	97
4.4.3	Ergebnisse . . . . .	100
4.4.4	Zusammenfassung . . . . .	105
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>109</b>
	<b>Literatur</b>	<b>113</b>
<b>A</b>	<b>Veröffentlichungen</b>	<b>137</b>
<b>B</b>	<b>Danksagung</b>	<b>139</b>
<b>C</b>	<b>Lebenslauf</b>	<b>141</b>



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Pseudospinmodell . . . . .	6
2.2	'Split-Atom' Modell . . . . .	7
2.3	Rigid Ion Modell . . . . .	9
2.4	Kern-Schalen Modell . . . . .	10
2.5	Skizze eines Pseudopotentials . . . . .	18
2.6	Auffinden eines Energieminimums am Beispiel LiH . . . . .	21
2.7	Illustration des Überstrukturansatzes . . . . .	23
3.1	Struktur von Brucit, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . . . . .	34
3.2	Struktur von $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$ . . . . .	36
3.3	Koordination von Barium in $\beta\text{-BaOH}_2$ . . . . .	38
3.4	Koordination der O3-H3 Gruppe in $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$ . . . . .	41
3.5	Änderung der Ba-O3 Bindungslängen in $\beta\text{-BaOH}_2$ in Abhängigkeit vom Druck . . . . .	42
3.6	Anordnung der Hydroxylionen in $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$ bei 20 GPa . . . . .	43
3.7	Änderung der O-H- und Wasserstoffbrückenbindungs- längen sowie deren Bin- dungspopulationen in Abhängigkeit vom Druck . . . . .	45
3.8	Zustandsgleichung von $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$ . . . . .	46
3.9	Kompressionsverhalten von $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$ . . . . .	47
3.10	Phasen Anpassung in der nicht-linearen Optik . . . . .	49
3.11	B-O Ringe in $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . . . . .	55
3.12	Ringgruppen in $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{Be}_2\text{O}_7$ . . . . .	56
3.13	Darstellung der strukturellen B-O Baueinheiten . . . . .	57
3.14	Abhängigkeit der B-O Bindungspopulation von der Bindungslänge . . . . .	60
3.15	Abhängigkeit der Länge und Population der B-O Bindungen von den über- nächsten Nachbarn der B Atome . . . . .	61
4.1	Moganitstruktur im Vergleich zu Quarz . . . . .	67

4.2	Spektren der berechneten NMR chemischen Verschiebungen von $^{29}\text{Si}$ und $^{17}\text{O}$ für die experimentellen und berechneten Strukturen von monoklinem Moganit und Quarz . . . . .	75
4.3	Moganit: Zustandsgleichung und Änderung der Si-O-Si Winkel unter Druck .	77
4.4	Kompressionsmechanismus von Moganit . . . . .	78
4.5	Moganit: Vierer- und Sechseringe bei 0 und 10 GPa . . . . .	79
4.6	Elektronendichte-Differenzoberfläche von der $\text{BeH}_2$ - <i>Ibam</i> -Struktur . . . . .	86
4.7	Enthalpien der Polymorphe $\text{BeH}_2$ - <i>Ibam</i> und $\text{BeH}_2$ -Coesit relativ zur $\text{BeH}_2$ -Stishovit-Struktur . . . . .	87
4.8	Be-H Abstände in $\text{BeH}_2$ -Stishovit . . . . .	89
4.9	Elektronendichte-Differenzoberfläche von der $\text{BeH}_2$ -Stishovit-Struktur . . . .	90
4.10	Phononenfrequenzen am $\Gamma$ -Punkt der Brillouin Zone der $\text{BeH}_2$ Stishovitstruktur	91
4.11	Vergleich der mit LDA und GGA errechneten Potentialkurven für ein $\text{BeH}_2$ Molekül . . . . .	92
4.12	Phononenfrequenzen entlang Richtungen hoher Symmetrie der Brillouin Zone der $\text{BeH}_2$ Stishovitstruktur . . . . .	93
4.13	Phasenübergang von $\text{BeH}_2$ - <i>Ibam</i> zu $\text{BeH}_2$ - $\text{CaCl}_2$ . . . . .	94
4.14	Experimentell bestimmte $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ -Struktur . . . . .	97
4.15	$\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ Startzelle . . . . .	98
4.16	$\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ Einheitszelle, in der zwei benachbarte $\text{CN}^-$ Anionen normal aufeinander stehen . . . . .	99
4.17	$\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ : 1x2x3 Einheitszelle . . . . .	100
4.18	$\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ : 2x2x2 Einheitszelle . . . . .	100
4.19	$\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ : Monokline 3dd Zelle . . . . .	103
4.20	$\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ : Lineare Abhängigkeit der totalen Energie $E_{\text{tot}}$ von der skalaren spontanen Verzerrung $\epsilon_{\text{ss}}$ der Versuchsstrukturen . . . . .	106

# Tabellenverzeichnis

3.1	Vergleich der berechneten Strukturdaten von $\beta$ -Ba(OH) <sub>2</sub> mit experimentellen Werten . . . . .	39
3.2	Bindungslängen und -populationen von O-H- und Wasserstoffbrückenbindungen in $\beta$ -Ba(OH) <sub>2</sub> bei Raumdruck . . . . .	42
3.3	Bindungslängen und -populationen von O-H- und Wasserstoffbrückenbindungen in $\beta$ -Ba(OH) <sub>2</sub> bei 20 GPa . . . . .	44
3.4	Elastische Konstanten von $\beta$ -Ba(OH) <sub>2</sub> . . . . .	46
3.5	Strukturvergleich der berechneten Borate mit den entsprechenden experimentellen Daten . . . . .	59
3.6	Elastische Konstanten von LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	64
4.1	Vergleich von berechneten und experimentellen Strukturdaten von Quarz . .	71
4.2	Vergleich von experimentellen und berechneten Strukturdaten von Moganit .	72
4.3	Vergleich der berechneten Strukturdaten von Quarz und beiden Modifikationen von Moganit . . . . .	73
4.4	Berechnete <sup>29</sup> Si und <sup>17</sup> O NMR chemische Verschiebungen für die experimentellen und berechneten Strukturen von monoklinem Moganit und Quarz . . .	74
4.5	Vergleich der berechneten elastischen Konstanten von Quarz . . . . .	81
4.6	Vergleich der berechneten elastischen Konstanten von Moganit . . . . .	82
4.7	Strukturparameter des bekannten BeH <sub>2</sub> - <i>Ibam</i> Polymorphs . . . . .	85
4.8	Berechnete BeH <sub>2</sub> -Strukturen bei Raumdruck . . . . .	88
4.9	Berechnete Parameter der Birch-Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung für BeH <sub>2</sub> - <i>Ibam</i> und BeH <sub>2</sub> -Stishovit . . . . .	90
4.10	Berechnete Frequenzen eines quasi-isolierten BeH <sub>2</sub> -Moleküls . . . . .	91
4.11	Na <sub>3</sub> O(CN) Startstrukturen im Vergleich zur experimentell bestimmten Struktur	101
4.12	Optimierte Na <sub>3</sub> O(CN) Versuchsstrukturen . . . . .	102



# Kapitel 1

## Einleitung

Die Kristallographie sieht es als eine ihrer Hauptaufgaben, die Beziehung zwischen der atomaren/elektronischen Struktur eines Kristalles und dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften zu finden und zu verstehen. Dabei wird unter 'Kristallstruktur' in der Regel die idealisierte Struktur verstanden, die aus einer unendlich großen Anzahl von Elementarzellen besteht, die periodisch in alle drei Raumrichtungen angeordnet sind. Die Eigenschaften von Kristallen werden aber nicht allein von dieser periodischen Struktur bestimmt. Abweichungen von der Idealstruktur, z.B. in Form von Domänen oder koexistierenden Phasen, oder auch von Oberflächen, die beim Idealkristall nie, bei realen Kristallen jedoch immer vorhanden sind, können erheblichen Einfluß auf die Materialeigenschaften haben.

Aufgrund ihrer Periodizität ist die ideale Kristallstruktur durch Größen charakterisiert, die normalerweise im Bereich von einigen Ångström ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ) liegen. So haben die Bindungen zwischen den Atomen eine Länge von wenigen Ångström, während die Gitterparameter von anorganischen Kristallen selten länger als  $50 \text{ Å}$  sind. Diesen Größenbereich bezeichnet man im allgemeinen als 'mikroskopisch' - im Gegensatz zu den mit bloßem Auge oder bestenfalls Lichtmikroskop zugänglichen Objekten, die als 'makroskopisch' definiert werden.

In dieser Arbeit sollen sowohl Idealkristalle als auch Kristalle mit sogenannten 'Strukturgradienten' untersucht werden. Nach Definition des Schwerpunktprogrammes 1056 der Deutschen Forschungsgemeinschaft 'Strukturgradienten in Kristallen', in dessen Rahmen ein Teil dieser Arbeit veröffentlicht wurde, werden 'unter Strukturgradienten [...] korrelierte räumliche Änderungen oder Relaxationen einer Kristallstruktur auf einer Längenskala von Nanometern bis Mikrometern verstanden. Sie resultieren aus Domänen, Grenzwänden, Eigenspannungen und anderen inneren oder äußeren Feldern' [<http://homepage.ruhr-unibochum.de/wolfgang.schmahl/schmahl/sppk2.htm>]. Aus Gründen der zur Verfügung stehenden Computerressourcen wurde der Begriff der 'Domäne' hier auch auf Verzwilligungen aus-

gedehnt, wie sie im System Quarz-Moganit (Kap. 4.2) zu finden sind.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst wird in Kap. 2 eine kurze Einführung in die theoretischen Grundlagen der hier verwendeten Methoden gegeben. Dabei wird auch auf die Besonderheiten bei der Berechnung von Strukturgradienten eingegangen. Der wissenschaftliche Teil dieser Arbeit beginnt dann mit Untersuchungen der Änderung von Strukturparametern und Bindungseigenschaften des Idealkristalls  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> unter Druck (Kap. 3.2). Ausgangspunkt dafür war die immer noch aktuelle Frage, ob Wasserstoffbrückenbindungen unter Druck induziert werden können und ob dies in weiterer Folge Phasen, die OH-Komplexe enthalten, im Erdinneren stabilisieren würde [Parise et al., 1998a,b, Loveday et al., 1998, 2000]. Bisher wurden zur Untersuchung dieser Fragestellung vor allem die Erdalkalimetallhydroxyde mit den kleinen Kationen Mg<sup>2+</sup> und Ca<sup>2+</sup> herangezogen, da sie eine relativ simple Struktur aufweisen und in Form der Minerale Brucit und Portlandit auch in der Natur auftreten. Allerdings wurde eine strukturelle Ähnlichkeit der Hochdruck-Portlandit Phase, Ca(OH)<sub>2</sub>-II, mit der Raumdruckstruktur von Sr(OD)<sub>2</sub> festgestellt [Leinenweber et al., 1997]. Dies wurde als Bestätigung der Theorie gesehen, dass der Ersatz von kleineren Kationen durch höher koordinierte, größere Kationen Einblicke in das physikalische und strukturelle Verhalten der Substanzen mit den kleineren Kationen bei hohen Drücken gewähren kann, da die wachsende Größe des Metallatoms mit steigender Kernzahl zu einem gleichzeitigen Anstieg des Kation/Anion Größenverhältnisses führt [Kruger et al., 1989, Friedrich, 2002]. Dadurch werden höhere Drücke simuliert, indem zusätzlicher innerer Druck auf die Kristallstruktur wirkt [Friedrich, 2002]. Da die Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr und Ba sich in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind, sollte hier das schwer zu züchtende  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> als das Erdalkalimetallhydroxyd mit dem größtmöglichen Kation mit quantenmechanischen Computermodellen untersucht werden.

Das nächste Projekt beschäftigt sich mit der Untersuchung der Bindungseigenschaften verschiedener Boratkristalle (Kap. 3.3). Diese stellen - sofern sie bestimmte Voraussetzungen wie z.B. die Abwesenheit eines Inversionszentrums erfüllen - beliebige nicht-lineare optische (NLO) Materialien dar und werden als solche z.B. für die Frequenzverdopplung bei Lasern eingesetzt. Seit der Entdeckung der Borate als NLO Materialien geht die Diskussion in der Literatur in zwei Richtungen: Während vor allem asiatische Gruppen versuchen, Computerprogramme zu entwickeln, mit denen sich neue NLO Materialien aufgrund der Berechnung deren optischer Eigenschaften vorhersagen lassen, geht die Tendenz in Europa und Nordamerika eher dahin, sich mit der Klassifizierung, Systematisierung und Analyse der extrem vielfältigen Boratstrukturen beschäftigen. Hier soll zu diesen Diskussionen von einem kristallchemischen Standpunkt aus beigetragen und eine systematische Analyse der B-O Bindungslängen und -populationen mehrerer optisch aktiver und nicht-aktiver Borate



präsentiert werden.

Beide oben genannten Projekte wurden als ausschliessliche Rechnungen an Idealkristallen zu einem Kapitel (Kap. 3) zusammengefasst. Die zweite Hälfte dieser Arbeit beschäftigt sich dagegen mit der Untersuchung verschiedener Kristalle mit Strukturgradienten (Kap. 4) und beginnt mit einer Studie der beiden  $\text{SiO}_2$  Phasen  $\alpha$ -Quarz und Moganit. Die Struktur von Moganit kann als periodische Brasilianerverzwilligung von Quarz - aufeinanderfolgende  $(10\bar{1}0)$  Schichten von Links- und Rechtsquarz, die eine dreidimensionale Gerüststruktur bilden (Abb. 4.1) - auf Elementarzellenniveau beschrieben werden [Miehe und Grätsch, 1992]. Daher kann man sich durch einen Vergleich verschiedener Eigenschaften von Quarz und Moganit auch Aussagen über den lokalen Effekt einer Brasilianerverzwilligung, die ja in Quarz relativ häufig auftritt, erhoffen. Experimentelle Untersuchungen an Moganit werden vor allem dadurch erschwert, dass bisher weder reiner Moganit in der Natur gefunden wurde, noch eine Synthetisierung von Moganit im Labor geglückt ist. Allerdings wurde von einer häufigen Verwachsung von Moganit mit feinkörnigem Quarz berichtet [Heaney und Post, 1992]. Hier sollen die relativen Stabilitäten von Quarz und Moganit, deren elastische Eigenschaften, Kompressionsmechanismen und NMR chemische Verschiebungen mit quantenmechanischen Methoden untersucht und miteinander in Beziehung gesetzt werden.

Die Studien an Moganit waren auch der Ausgangspunkt für das darauffolgende Unterkapitel, der Untersuchung verschiedener  $\text{BeH}_2$  Polymorphe (Kap. 4.3). Molekulares  $\text{BeH}_2$  hat starkes Interesse auf sich gezogen [Bernath et al., 2002], da es wegen seiner geringen Anzahl an Elektronen bestens für qualitativ hochwertige quantenmechanische Rechnungen geeignet ist, während kristallines  $\text{BeH}_2$  Gegenstand zahlreicher Diskussionen war, seit Overhauser [1987] im Zusammenhang mit der Entwicklung von neuen hoch- $T_c$  Supraleitern Aufmerksamkeit auf Hydride mit Leichtmetallen lenkte. Allerdings ist sowohl die experimentelle Untersuchung an molekularem [Bernath et al., 2002, Tague und Andrews, 1993] wie auch die Herstellung von kristallinem  $\text{BeH}_2$  problematisch, sodass bisher nur eine  $\text{BeH}_2$ -Struktur gelöst werden konnte. Diese ist orthorhombisch [Smith et al., 1988] und der von Moganit sehr ähnlich [Haines et al., 1999a]. Es besteht daher die Möglichkeit, dass sich  $\text{BeH}_2$  ähnlich wie  $\text{SiO}_2$  verhält und in der Form anderer  $\text{SiO}_2$  Modifikationen (meta-)stabil sein könnte. Um dem nachzugehen, wurden einige hypothetische  $\text{BeH}_2$ -Strukturen kreiert und bezüglich ihrer Stabilitäten, Bindungseigenschaften und des Verhaltens unter Druck untersucht.

Das letzte Unterkapitel (Kap. 4.4) schließlich widmet sich der Untersuchung von  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ , das im Antiperowskitstrukturtyp (Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$ ) kristallisiert. Da es einen Widerspruch zwischen der Punktsymmetrie des  $\text{CN}^-$  Anions ( $\infty m$ ) und der Punktsymmetrie der Lage, die es in dem Kuboktaeder einnimmt (Wyckoff Position 1b mit Punktsymmetrie  $m\bar{3}m$ ) gibt, müssen die  $\text{CN}^-$  Anionen entweder dynamisch oder statisch über sechs

statistisch gleichwertige Orientierungen ungeordnet sein, sodass die Kristallstruktur innerhalb des räumlichen und zeitlichen Auflösungsvermögens der Röntgenbeugung kubisch erscheint [Müller und Jansen, 1990]. Im Gegensatz zu reinen Alkalicyaniden, bei denen Kühlen einen Ordnungs-Unordnungsphasenübergang bewirkt, wurde in  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$  kein temperaturinduzierter Phasenübergang beobachtet, wobei Messungen im Bereich von Raumtemperatur bis zu 120K durchgeführt wurden [Müller und Jansen, 1990]. Da die anisotropen Temperaturfaktoren von C und N relativ klein waren, und da keine Restelektronendichte auf den Pfaden gefunden wurde, über die ein Orientierungswechsel erfolgen könnte, wurde statische Unordnung angenommen [Müller und Jansen, 1990]. In dieser Arbeit soll versucht werden, die Frage des lokalen strukturellen Verhaltens bei Unordnung mit den in Kap. 2.4 beschriebenen parameterfreien quantenmechanischen Modellen zu untersuchen. Allerdings gibt es bei der Untersuchung ungeordneter Materialien entscheidende Grenzen (Kap. 2.4.4), die jedoch durch den Gebrauch von Superzellen (Kap. 2.4.4) und dem Vergleich verschiedener hypothetischer Domänenstrukturen umgangen werden sollen.

Schliesslich werden in Kap. 5 die für alle untersuchten Substanzen gewonnenen Ergebnisse zusammengefasst und abschliessend diskutiert.

An dieser Stelle soll noch darauf hingewiesen werden, dass in der vorliegenden Arbeit nach angelsächsischem Gebrauch durchgehend Dezimalpunkte statt Kommas verwendet wurden. Dies geschah zum einen, weil alle im Rahmen dieser Promotion entstandenen Veröffentlichungen in englischer Sprache verfasst wurden und zum anderen, weil alle benutzten Computerprogramme die Verwendung von Dezimalpunkten erforderten.

# Kapitel 2

## Computerexperimente

### 2.1 Einführung

Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, sieht es die Kristallographie als wesentlichste ihrer Aufgaben, die Beziehung zwischen der atomaren Struktur eines Festkörpers und dessen physikalischen und chemischen Eigenschaften herzustellen und zu verstehen. Trotz der Vielzahl experimenteller Methoden ist es nicht immer möglich, natürliche Vorgänge - vor allem bei extremen Bedingungen wie z.B. hohem Druck und/oder hoher Temperatur - im Labor nachzustellen; ebenso fehlt es nach durchgeführten Experimenten immer wieder an geeigneten Modellen und Konzepten, die es ermöglichen, das Beobachtete sinnvoll zu interpretieren.

In den letzten beiden Jahrzehnten wurden enorme Anstrengungen unternommen, Computerprogramme zu entwickeln, die es ermöglichen sollen, einerseits nicht oder nur schwer im Labor durchführbare Experimente zu simulieren, andererseits beobachtete Vorgänge auf atomarem Level zu verstehen. Dabei reicht das Spektrum von den anfänglich verwendeten reduzierten Modellen, die die zu modellierenden Strukturen extrem vereinfachen (Kap. 2.2), über die wesentlich genaueren empirischen Modelle (Kap. 2.3) bis hin zu den immer häufiger eingesetzten quantenmechanischen Modellen (Kap. 2.4), die den aktuellen Stand der Entwicklung repräsentieren. Im folgenden sollen die genannten Modelle vorgestellt werden.

### 2.2 Reduzierte Modelle

#### 2.2.1 Einführung

Bei den reduzierten Modellen geht es - wie der Name bereits andeutet - darum, die zu betrachtende Struktur so weit zu vereinfachen, wie es das zu behandelnde Problem erlaubt,

um so die Zahl der justierbaren Parameter möglichst gering zu halten. Damit kann ein gutes qualitatives Verständnis erreicht werden, wobei eine quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen nur selten Ziel solcher Untersuchungen sind. Hier sollen zwei reduzierte Modelle kurz vorgestellt werden, die in der Kristallographie Bedeutung erlangt haben: Das Pseudospinmodell und die Rigid Unit Modes.

### 2.2.2 Pseudospinmodell

Der Ursprung dieses Modells liegt in der Arbeit von Bloch [1946], in der im Zusammenhang mit der Beschreibung der magnetischen Resonanz Bewegungsgleichungen für Systeme mit einem Spin von  $\pm 1/2$  errechnet wurden. Etwa 10 Jahre später zeigten Feynman et al. [1957], dass jedes Zweiniveausystem den selben Bewegungsgleichungen gehorcht und deshalb mit Hilfe der nach ihrem Autor benannten Blochgleichungen diskutiert werden kann. Daher werden Zweiniveausysteme gern als Pseudospinsysteme bezeichnet und deren Bewegungsgleichungen diskutiert, indem man Teile des Systems als Spin-Komponenten betrachtet. In der Computerkristallographie gewannen Pseudospinmodelle vor allem durch die Untersuchung thermodynamischer Eigenschaften von ungeordneten Systemen wie Legierungen oder Silikaten mit teilweiser Besetzung der Siliziumpositionen durch Aluminium an Bedeutung. Im Rahmen des für diese Arbeit wesentlichen DFG Schwerpunktprogrammes 'Strukturgradienten in Kristallen' konnte in diesem Zusammenhang auch der Effekt von Anti-Phasen-Domänen auf die Struktur von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [Winkler et al., 2000] studiert werden.



Abbildung 2.1: Pseudospinmodell. Da jedes Zweiniveausystem den gleichen Bewegungsgleichungen gehorcht wie Systeme mit einem Spin von  $\pm 1/2$  werden Zweiniveausysteme gern als Pseudospinsysteme bezeichnet und deren Bewegungsgleichungen diskutiert, indem man Teile des Systems als Spin-Komponenten betrachtet.

### 2.2.3 Rigid Unit Modes

Das Modell der Rigid Unit Modes (RUMs) entstand aus einer Konstruktion eines mikroskopischen Modells für den displaziven  $\alpha / \beta$  Phasenübergang in Quarz [Grimm und Dorner, 1975]. Später wurde gezeigt, dass RUMs für die Untersuchung verschiedenster Phänomene in Silikaten anwendbar sind [Dolino, 1990, Giddy et al., 1993, Hammonds et al., 1996]. Das Modell besteht darin, eine Struktur als Gerüst aus miteinander verknüpften, starren Baueinheiten darzustellen (z.B.  $\text{SiO}_4$  Tetraeder in Silikaten oder Oktaeder in Perowskiten) und

dann die Phononen zu finden, deren Frequenzen nahezu null sind und daher Verzerrungen der Struktur erlauben. Diese Phononen lassen die starren Baueinheiten (Rigid Units) nahezu unverändert und heißen daher Rigid Unit Modes.

Die Bestimmung der Anzahl von RUMs und deren Lokalisierung ist nicht trivial, da der Unterschied zwischen der Anzahl an Randbedingungen, die eine Rotation der Polyeder verhindern und der Anzahl an Freiheitsgraden in Gerüststrukturen meist nur gering ist. Technisch erfolgt dies durch gitterdynamische Rechnungen, bei denen sogenannte 'Split-Atom' Modelle für die Modellierung der Atome eingesetzt werden, die Tetraeder oder Oktaeder verbinden [Dolino, 1990, Giddy et al., 1993, Hammonds et al., 1996] (Fig. 2.2).

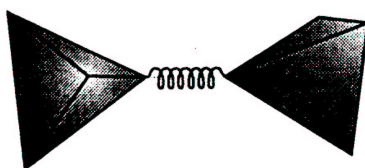


Abbildung 2.2: 'Split-Atom' Modell zur Darstellung der Atome, die die eck-verknüpften Tetraeder oder Oktaeder in RUM-Strukturen verbinden.

## 2.3 Empirische Modelle

### 2.3.1 Einführung

Während man mit reduzierten Modellen vor allem qualitatives Verständnis erlangen möchte, ist eine quantitative Vorhersage experimenteller Daten nur selten möglich. Dies ist aber nötig, wenn man z.B. konkrete Zahlen für Übergangsdrücke, thermische Ausdehnung, Phononenfrequenzen etc. errechnen möchte. Dies hat zu der Entwicklung relativ einfacher, atomistischer Modelle geführt, die interatomare Wechselwirkungen auf eine physikalisch sinnvolle, mathematisch jedoch leicht handhabbare Weise beschreiben [Dick und Overhauser, 1958, Born und Zemann, 1963, Burnham, 1990]. Diese sogenannten empirischen Modelle basieren auf einer Parametrisierung der interatomaren Wechselwirkungen, wobei die Werte für die Variablen in den entsprechenden Funktionen empirisch aus Experimenten oder quantenmechanischen Rechnungen abgeleitet werden.

Die Parametrisierung kann in ihrer Komplexität variieren. Dabei reicht das Spektrum von 'Rigid-Ion' Modellen, bei denen Ionen als starre Einheiten betrachtet werden und nur paarweise Wechselwirkung zwischen Atomen berechnet wird, bis zu 'Core-Shell' Modellen, bei denen zusätzlich eine Wechselwirkung zwischen Atomkern und Elektronenhülle eingeführt

wird und die die Berechnung von Wechselwirkungen zwischen meist drei (Winkel) oder vier Atomen (Torsion) ermöglichen (Kap. 2.3.2). Eine in den letzten Jahren entwickelte 'zweite Generation' empirischer Potentiale erlaubt es ausserdem, dass kovalente Bindungen mit den damit verbundenen Änderungen in der atomaren Hybridisierung gebrochen und geformt werden, was z.B. für Berechnungen an Kohlenstoffverbindungen wesentlich ist [Brenner et al., 2002].

Empirische Modelle können auf verschiedene Arten eingesetzt werden: Meist werden sie für 'Static Lattice Energy Calculations, SLEC' benutzt. Durch die Minimierung der Energie des statischen Gitters kann die sogenannte Grundstruktur eines Kristalls gefunden werden, die wiederum der Berechnung von Phononen und/oder makroskopischen Eigenschaften im athermischen Limit dient. Dazu benötigt man eine Versuchsstruktur (die man z.B. aus Experimenten erhalten hat) und sorgfältig getestete empirische Potentiale (Kap 2.3.2). Aus ihnen lassen sich mit den Gesetzen der klassischen Mechanik die Kräfte und Spannungen berechnen, die auf die Struktur bzw die Atome wirken. In weiterer Folge wird die Struktur relaxiert, d.h. die Atompositionen und Gitterparameter werden entsprechend der berechneten Kräfte so lange geändert, bis die Energie des statischen Gitters innerhalb der Konvergenzkriterien ein Minimum erreicht hat. Danach können dann die gewünschten physikalischen Eigenschaften errechnet werden.

Möchte man temperaturabhängige Systeme oder Eigenschaften betrachten, kann man dies mit der sogenannten Molekulardynamiksimulation (MDS) tun, mit deren Hilfe man der zeitlichen Entwicklung einer Gruppe von Atomen folgen kann, wobei Eigenschaften aus gemittelten Werten errechnet werden. In Monte Carlo (MC) Simulationen schließlich wird die Entwicklung des Ensembles nicht als Funktion der Zeit berechnet. Hier wird ein Anfangszustand gewählt und nachfolgende Zustände werden zufällig generiert, die entsprechend der zugrunde liegenden Wahrscheinlichkeitsverteilung akzeptiert oder verworfen werden. In dieser Arbeit wurden mit Hilfe von empirischen Methoden ausschließlich Berechnungen am statischen Gitter durchgeführt. Die wichtigsten Veröffentlichungen über MDS und MC wurden von Cicotti et al. [1990] zu einem Buch zusammengefaßt. Als weiteres Beispiel für eine Vielzahl von Büchern über diesen Bereich sei das Werk von Allen und Tildesley [1987] erwähnt.

### 2.3.2 Empirische Potentiale

Wie in der Einführung bereits erwähnt, ist das Rigid-Ion Modell eines der einfachsten empirischen Modelle. Hier wird jedes Ion als starre Kugel betrachtet, die eine bestimmte Masse und Ladung besitzt (Abb. 2.3). In die Berechnung der interatomaren Wechselwirkungen (WW)

gehen dabei die langreichweitige Coulomb WW und die kurzreichweitigen abstossenden WW ein. Die abstossenden WW werden durch sogenannte 'Paarpotentiale' beschrieben, in denen die Energie ausschließlich eine Funktion des Abstandes zwischen zwei bestimmten Ionen ist und nicht von deren relativer Orientierung im Kristall oder der Position eines dritten Ions abhängt. Um Probleme mit langsamer Konvergenz während des Aufsummierens der Coulomb WW zu bewältigen, wird die Ewald Summation [Ewald, 1921] verwendet. Die Energie eines statischen Gitters in einem einfachen Rigid Ion Modell ergibt sich dann aus der Summe aller berechneten WW, z.B. [Winkler und Dove, 1998]:

$$E = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} A \exp[-r_{ij}/\rho_{ij}]. \quad (2.1)$$

Hier beschreibt der erste Term die Summe über alle Coulomb WW, wobei  $r_{ij}$  den Abstand zwischen den Ionen,  $Q_i$  und  $Q_j$  die Ladung der Ionen und  $\epsilon_0$  die Influenzkonstante darstellen. Der zweite Term beschreibt die Summe über die kurzreichweitigen WW in Form des sogenannten Born-Mayer Potentials. Die Werte der beiden Parameter  $A$  und  $\rho$  haben dabei keine konkrete physikalische Bedeutung, können aber miteinander in Beziehung gesetzt werden, wenn man versucht, sie aus experimentellen Daten abzuleiten. Eine der ersten Anwendungen des 'Rigid Ion' Modells auf mineralogische Fragestellungen wurde bereits von Born und Zemann [1963] durchgeführt, die untersuchten, ob der experimentelle Befund, dass die Drehungswinkel  $\alpha$  der Silikattetraeder bei verschiedenen Granaten unterschiedlich ist, gitterenergetisch begründet ist. Ein Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten des 'Rigid Ion' Modells ist in Burnham [1990] zu finden, verschiedene Beispiele für Erweiterungen des oben genannten Potentials in Gale [1998].

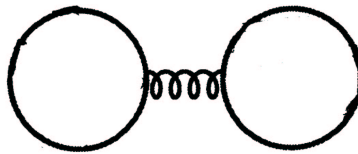


Abbildung 2.3: 'Rigid Ion' Modell. Hier wird jedes Ion als starre Kugel betrachtet, die eine bestimmte Masse und Ladung besitzt.

Wenn Strukturen untersucht werden sollen, in denen die Polarisierung von Atomen eine Rolle spielt oder in denen strukturelle Einheiten sich wie Dipole verhalten, muß das 'Rigid Ion' Modell derart erweitert werden, dass es die Effekte ionischer Polarisierbarkeit enthält. Eine solche Erweiterung ist das 'Kern-Schalen Modell' [Dick und Overhauser, 1958], bei dem ein polarisierbares Ion als Kombination einer masselosen geladenen Schale und einem Kern,

der die gesamte Masse des Ions so wie die ionische Restladung enthält, dargestellt wird. Der Kern und die Schale wechselwirken dabei durch ein harmonisches Potential, das vom Abstand zwischen den Zentren des Kerns und der Schale abhängt (Abb. 2.4). Für viele Anwendungen in der Mineralogie werden lediglich die Sauerstoff Anionen durch 'Kern-Schalen Modelle' dargestellt. In diesem Fall wechselwirken die 'Rigid Ions' mit den Schalen, und die Schalen wiederum miteinander. Vorausgesetzt wird bei Rechnungen mit 'Kern-Schalen Modellen' immer, dass die Schalen im Gleichgewicht mit dem ionischen System sind.

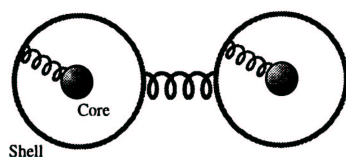


Abbildung 2.4: 'Kern-Schalen' Modell. Dieses erlaubt eine zusätzliche WW zwischen Atomkern und Elektronenhülle und damit Polarisation.

Die Qualität empirischer Rechnungen hängt sehr stark von der Verlässlichkeit bzw. der Übertragbarkeit der verwendeten Potentiale ab. Vor der Entwicklung guter quantenmechanischer Modelle wurden die Potentialparameter oft durch Fitten an experimentelle Daten von einfachen Strukturen erhalten. Daher muß ausgiebig getestet werden, ob sie auch für die Strukturen geeignet sind, für die sie verwendet werden sollen. Das gilt vor allem für die Anwendung empirischer Potentiale in Hochdruckuntersuchungen oder Rechnungen, in denen Atome unübliche Koordinationen aufweisen.

Alternativ können die Potentiale an eine Energie-Hyperfläche gefittet werden, die man aus quantenmechanischen Rechnungen erhält und die die Abhängigkeit der totalen Energie von den Strukturparametern beschreibt. Da quantenmechanische Rechnungen unübliche Bindungssituationen gut beschreiben können, sollte diese Methode zur Generierung von empirischen Potentiale sehr gut funktionieren. Allerdings gibt es neben einigen erfolgreichen Fällen auch das Gegenbeispiel  $\text{SiO}_2$  [Tsuneyuki et al., 1988], wo der Aufwand, eine Energie-Hyperfläche zu generieren, sehr groß und die Ableitung der Potentialparameter nicht einfach ist [van Beest et al., 1990].

### 2.3.3 Das Programmpaket GULP

GULP (General Utility Lattice Program) wurde ursprünglich als ein Programm entwickelt, mit dem man mit Hilfe von Eingabefiles interatomare Potentiale anpassen kann. Mittlerweile wurde es zu einem sehr umfangreichen Werkzeug ausgebaut, mit dem sich neben den



Fits sehr einfach Gitterenergieminimierungen, Berechnungen physikalischer Eigenschaften und auch dynamischer Prozesse durchführen lassen. Im Unterschied zu anderen empirischen Programmen wie THBREL (METAPOCS), THBFIT, THBPHON oder CASCADE macht sich GULP die Kristallsymmetrie zunutze, um einerseits einfacher Strukturen generieren zu können und andererseits die Geschwindigkeit der Rechnungen zu erhöhen, indem nur die asymmetrische Einheit berücksichtigt wird [Gale, 1998]. GULP wurde in der Literatur sehr ausführlich beschrieben [Gale, 1997, Gale und Rohl, 2003] und ist für den akademischen Gebrauch frei erhältlich (<http://gulp.curtin.edu.au>).

## 2.4 Quantenmechanische Modelle

### 2.4.1 Einführung

Die Motivation für die Entwicklung quantenmechanischer (QM) Methoden war vor allem, parameterfreie 'first principles' Methoden zur Verfügung zu haben und damit die Probleme mit der Generierung verlässlicher empirischer Potentiale zu meiden.

In der Kristallographie haben sich vor allem die auf Hartree-Fock (HF) und Dichtefunktional-Theorie (DFT) basierenden Methoden durchgesetzt, die sich hauptsächlich in ihrem Zugang zu einer Annäherung einer Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung für ein Vielkörpersystem,

$$H\Psi = E\Psi, \quad (2.2)$$

unterscheiden [Winkler, 1999].  $H$  bezeichnet hierbei den Hamiltonian,  $\Psi$  die Wellenfunktion (Eigenfunktion von  $H$ ) und  $E$  die Energie (Eigenwerte von  $H$ ). Da beide quantenmechanischen Modelle aus einem 'ionischen' und einem 'elektronischen' Teil bestehen, wird in der Praxis die Born-Oppenheimer Approximation [Born und Oppenheimer, 1927] angewendet, die voraussetzt, dass das elektronische System zu jedem Zeitpunkt im Gleichgewicht mit dem ionischen Teilsystem ist. Diese Annahme ist dadurch gerechtfertigt, dass die Ionen viel schwerer als die Elektronen sind und deren Dynamik daher einer anderen Zeitskala zuzuordnen ist. Der Hamiltonian  $H$  für das Vielkörpersystem beinhaltet somit die kinetische Energie von  $n$  Elektronen, deren Wechselwirkung (WW) mit dem 'externen' Potential, das durch  $N$  Atomkerne zustandekommt, und die WW der Elektronen untereinander:

$$H = \sum_i^n \left[ -\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} - \sum_I^N \frac{Z_I e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_I|} \right] + \left[ \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right]. \quad (2.3)$$

In dieser Gleichung erhält man aus dem ersten Term der ersten Summe die kinetische Energie des  $i$ -ten Elektrons, während der folgende Term die WW mit dem  $I$ -ten Ion, das  $Z$  Protonen enthält, darstellt. Problematisch ist allerdings der letzte Term, der die Elektron-Elektron WW beschreibt und eine direkte Lösung der Schrödingergleichung verhindert. Dieser Term soll durch Anwendung von DFT bzw. HF angenähert werden, wobei in dieser Arbeit ausschliesslich auf DFT basierende Programme verwendet wurden.

Im folgenden soll auf die Grundlagen der DFT und deren Umsetzung in die hier verwendeten Computerprogramme eingegangen werden. Als weiterführende Literatur zum Thema DFT seien die Bücher von Gillan [1991], Parr und Yang [1989] oder Kryachko und Ludeña [1990] empfohlen. Eine allgemeine Einführung in die QM hingegen findet man in aktuellen Auflagen von Festkörperphysik-Lehrbüchern, wie z.B. Ashcroft und Mermin [2001] oder Kittel [1999] oder auch in einer Vielzahl spezieller Lehrbücher, wie Haken und Wolf [2000] oder Feynman et al. [1996].

In dieser Arbeit werden ausschließlich Isolatoren behandelt, bei denen der Spin der Elektronen keine Rolle spielt und daher unberücksichtigt bleiben kann.

## 2.4.2 Grundlagen der Dichte-Funktional-Theorie

Der der DFT zu Grunde liegende Formalismus wurde in der Arbeit von Hohenberg und Kohn [1964] eingeführt und bewiesen. Die grundlegende Erkenntnis dabei war, daß die Grundzustandsenergie  $E$  eines Systems von miteinander wechselwirkenden Elektronen in einem gegebenen äußeren Potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  ein eindeutiges Funktional der Grundzustandselektronendichte  $\rho(\mathbf{r})$  ist. Man kann also schreiben:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.4)$$

wobei  $F[\rho]$  ein zunächst noch unbekanntes Funktional ist. Daraus ergibt sich der Mechanismus, der Rechnungen, wie sie hier durchgeführt werden, zu Grunde liegt: Der Grundzustand des QM Systems von Elektronen in einem Festkörper kann dadurch gefunden werden, dass man mit Hilfe der vorangegangenen Gleichung bei konstantem externen Potential die totale Energie nach der Elektronendichte minimiert.

Um nun einen konkreten Ausdruck für das Funktional  $F[\rho]$  zu finden, schreibt man  $F[\rho]$  zunächst als eine Summe von kinetischer Energie  $E_K[\rho]$ , Hartree-Energie  $E_H[\rho]$ , sowie der sogenannten Austausch-Korrelations-Energie  $E_{\text{xc}}[\rho]$ :

$$F[\rho] = E_K[\rho] + E_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho]. \quad (2.5)$$

Dabei sind  $E_K[\rho]$  und  $E_H[\rho]$  Näherungen, die exakt berechnet werden können:  $E_K[\rho]$  beschreibt die kinetische Energie eines Systems von nicht miteinander wechselwirkenden Elektronen [Gillan, 1991]:

$$E_K[\rho] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int_{\mathbb{R}^3} \Psi_i^* \nabla^2 \Psi_i dv_{\mathbf{r}}, \quad (2.6)$$

während  $E_H[\rho]$  die klassische Coulomb-Energie der gemittelten Elektronendichte darstellt:

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \int_{\mathbb{R}^3} \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv_{\mathbf{r}} dv_{\mathbf{r}'}. \quad (2.7)$$

Erst der dritte Term, die Austausch-Korrelations-Energie  $E_{xc}[\rho]$ , macht die DFT exakt. Diese wird einfach als Differenz der durch die Ausdrücke 2.6 und 2.7 gegebenen Energien mit der wahren Energie definiert. In  $E_{xc}[\rho]$  sind also alle durch quantenmechanische Effekte wie Austausch oder Korrelation bedingten Änderungen in der Energie zusammengefaßt.

Da es nicht möglich ist,  $E_{xc}[\rho]$  exakt zu berechnen, muß eine Näherung gefunden werden. Die einfachste und immer noch weit verbreitete Formulierung eines Austausch-Korrelations-Funktional ist die sogenannte lokale Dichteanäherung, LDA. Dabei wird angenommen, dass die Austausch-Korrelations-Energie eines einzelnen Elektrons an der Position  $\mathbf{r}$ ,  $E_{xc}[\rho]$ , mit der Austausch-Korrelations-Energie eines Elektrons in einem homogenen Elektronengas mit derselben Dichte,  $\varepsilon_{xc}(\rho)$ , übereinstimmt. Es gilt also:

$$E_{xc} \approx \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) dv_{\mathbf{r}}. \quad (2.8)$$

Kristallstrukturen und makroskopische Eigenschaften von Kristallen können damit bis zu einem gewissen Grad recht gut angenähert werden. Allerdings werden Bindungen zwischen Atomen im allgemeinen zu kurz berechnet ('overbinding'), außerdem gibt es z.B. Probleme bei der Berechnung der Größe von Bandlücken, von Bindungsenergien oder von dielektrischen Suszeptibilitäten [Winkler, 1999].

Eine Verbesserung der LDA stellen z.B. sogenannte generalisierte Gradientenapproximationen (GGAs) dar, bei der die LDA im Prinzip um einen Term erweitert wird, der eine Abhängigkeit des Austausch-Korrelations-Funktional vom Gradienten der Ladungsdichte bewirkt und die es in verschiedenen Formulierungen gibt [Perdew et al., 1992, 1996, White und Bird, 1994]. In dieser Arbeit werden die LDA und die nach ihren Autoren Perdew, Burke und Ernzerhof benannte GGA-PBE [Perdew et al., 1996] verwendet.

Wenn man nun ein Ausdruck für das Funktional  $F[\rho]$  gefunden hat, erhält man die Grundzustandsenergie der Elektronen, in dem man die sogenannten Kohn-Sham-Gleichungen

[Kohn und Sham, 1965] selbstkonsistent löst. Diese sind eine direkte Folge der oben beschriebenen Erkenntnisse von Hohenberg und Kohn [1964] und machen sich zunutze, daß wechselwirkende Elektronen in dem durch die Atomkerne vorgegebenen äußeren Potential  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  denselben Grundzustand besitzen wie nicht wechselwirkende Elektronen in dem effektiven Potential  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] \Psi_i(\mathbf{r}) = e_i \Psi_i(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

Der Index  $i$  numeriert alle möglichen Lösungen dieser Differentialgleichung, während das hier auftretende effektive Potential  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  gegeben ist durch

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{H}}(\mathbf{r}) + V_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad (2.10)$$

mit dem von der Elektronendichte abhängigen Hartree-Potential  $V_{\text{H}}(\mathbf{r})$

$$V_{\text{H}}(\mathbf{r}) = e^2 \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} dv_{\mathbf{r}'} \quad (2.11)$$

und dem formal definierten, ebenfalls von  $\rho(\mathbf{r})$  abhängigen Austausch-Korrelations-Potential  $V_{\text{xc}}(\mathbf{r})$

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (2.12)$$

Verwendet man die LDA, ergibt sich für das letztgenannte Funktional der konkretere Ausdruck

$$V_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{d}{d\rho} \left( \rho \varepsilon(\rho) \right). \quad (2.13)$$

Aus den durch Lösung von Gleichung 2.9 erhaltenen Wellenfunktionen kann dann wieder eine Elektronendichte rekonstruiert werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\Psi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (2.14)$$

wobei die Summe über alle besetzten Zustände geht. Die Tatsache, dass das effektive Potential, aus dem diese Elektronendichte folgt, selbst von der Elektronendichte abhängt, erklärt, warum die Kohn-Sham-Gleichungen selbstkonsistent gelöst werden müssen.

Das Finden der Grundzustandsenergie mit einem auf DFT basierenden Programm funktioniert also folgendermaßen:

1. Man wählt eine Startelektronendichte (z.B. aus sich überlappenden Atomen).

2. Nach der Wahl eines Approximanten für  $V_{xc}(\mathbf{r})$  konstruiert man das effektive Potential  $V_{\text{eff}}(\mathbf{r})$  (2.10) und findet damit die Lösungen der Kohn-Sham-Gleichung (2.9).
3. Nach der Berechnung der resultierenden Elektronendichte vergleicht man diese mit der Startdichte. Sind diese beiden Werte voneinander verschieden, startet man mit der erhaltenen Elektronendichte von neuem - solange, bis eine Elektronendichte gefunden ist, die selbstkonsistent ist.

Die gefundene selbstkonsistente Elektronendichte ist dann gleich der gesuchten Grundzustandsdichte, aus der sich gemäß Gleichung 2.4 die Grundzustandsenergie ergibt.

### 2.4.3 DFT-Rechnungen an Idealkristallen

Ein Idealkristall besteht aus unendlich vielen Elementarzellen (EZ), die entsprechend dem Kristallsystem periodisch angeordnet sind (siehe weiterführend Lehrbücher aus der Kristallographie [Borchard-Ott, 1993, Kleber, 1990] und Festkörperphysik [Kittel, 1999, Ashcroft und Mermin, 2001]). Da es für die Wahl der EZ unendlich viele Möglichkeiten gibt [Kleber, 1990], soll in dieser Arbeit jeweils die kleinst mögliche Basis als EZ definiert werden. Bei der Gestaltung DFT-basierter Programme macht man sich sowohl die Periodizität als auch die unendliche Ausdehnung des Kristalls zunutze, indem man sogenannte periodische Randbedingungen einführt. Dabei gibt der Anwender die Basiszelle vor, die je nach Bedarf mit der EZ des Kristalls übereinstimmen oder auch aus mehreren EZ bestehen kann. Ein unendlicher Kristall wird dann derart modelliert, dass jede Fläche der EZ so behandelt wird, als würde sie an ihrer gegenüberliegenden Fläche anknüpfen. Damit bekommt das effektive Kohn-Sham-Potential eine Translationssymmetrie:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \quad (2.15)$$

für alle direkten Gittervektoren  $\mathbf{t}$ , womit das Blochsche Theorem [Kittel, 1999] für alle Eigenfunktionen der Kohn-Sham-Gleichung erfüllt ist. Diese kann man dann als Produkte aus mathematisch leicht zu handhabenden ebenen Wellen und gitterperiodischen Funktionen  $u_{i,\mathbf{k}}$  schreiben:

$$\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.16)$$

wobei die Funktionen  $u_{i,\mathbf{k}}$  ebenfalls die volle Periodizität des Kristallgitters besitzen:

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{t}) = u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (2.17)$$

Der Vektor  $\mathbf{k}$  ist ein Wellenvektor, der innerhalb der ersten Brillouin-Zone (BZ) liegt. Diese kann als Wigner Seitz Zelle des reziproken Gitters angesehen werden und wird ebenfalls in den genannten Festkörperphysikbüchern [Kittel, 1999, Ashcroft und Mermin, 2001] diskutiert.

Zur Beschreibung der Elektronendichte eines Idealkristalls muß für jeden Wellenvektor  $\mathbf{k}$  innerhalb der ersten Brillouin-Zone eine gitterperiodische Funktion  $u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  in geeigneten Basisfunktionen entwickelt werden. Um dies analytisch durchführen zu können, werden sogenannte  $k$ -Punkte als Raster in die BZ gelegt, deren Dichte entscheidend für die Qualität der Rechnungen ist. Im allgemeinen ist diese dabei um so besser, je mehr Punkte verwendet werden. Allerdings steigt der Bedarf an Computerressourcen mit der Anzahl der  $k$ -Punkte, sodass es sinnvoll ist, das Minimum an benötigten  $k$ -Punkten durch ein Konvergenzverfahren zu ermitteln und zu verwenden. Für die Verteilung der  $k$ -Punkte in der Brillouin-Zone gibt es dabei mehrere Schemata. Das am häufigsten benutzte und auch in dieser Arbeit ausschließlich verwendete ist das von Monkhorst und Pack [1976].

Verwendet man ebene Wellen zur Entwicklung des gitterperiodischen Anteils der Wellenfunktionen, kann dieser in der Form

$$u_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{G},\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.18)$$

geschrieben werden [Pickard, 1998], so daß die Wellenfunktionen die Form

$$\Psi_{i,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} C_{i,\mathbf{G},\mathbf{k}} \exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}) \quad (2.19)$$

annehmen. Dabei läuft die Summe über alle mit  $2\pi$  multiplizierten reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$ . Jeder der Summanden in der letzten Gleichung hat die Form der Wellenfunktion eines freien Elektrons mit der kinetischen Energie

$$E_K = \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2. \quad (2.20)$$

Um die Reihenentwicklung nicht unendlich durchführen zu müssen, wird ein den Abbruch der Reihenentwicklung kontrollierender Parameter eingeführt, die sogenannte cut-off Energie. Diese stellt einen weiteren Qualitätsparameter der Rechnungen dar und ihre Wahl ist abhängig von den verwendeten Atompotentialen: Elektronen, die nicht wesentlich an chemischen Bindungen beteiligt sind, werden als Kernelektronen bezeichnet. Diese brauchen bei Untersuchungen von Strukturen nicht explizit berücksichtigt zu werden, allerdings muß man ihren Abschirmeffekt auf die an den chemischen Bindungen beteiligten Valenzelektronen in die Rechnungen miteinbeziehen. Die Wellenfunktionen der Valenzelektronen oszillieren in

Kernnähe jedoch sehr stark. Da die Beschreibung dieser Oszillation mit einem Basissatz ebener Wellen einen erheblichen Rechenaufwand bedingen würde, wurden sogenannte Pseudopotentiale (Psps) eingeführt [Heine, 1970, Cohen und Heine, 1970]. Hier werden nur die Valenzelektronen explizit berücksichtigt, während die Abschirmungseffekte der Kernelektronen in ein neues ionisches Potential, das Pseudopotential, integriert werden. Dadurch sind weniger ebene Wellen notwendig, um die Wellenfunktionen zu beschreiben (Abb. 2.5). Allerdings sollten Psps so konstruiert sein, dass die Streueigenschaften des vollen ionischen Potentials zuverlässig reproduziert werden. Die Phasenverschiebung, die durch den ionischen Kern verursacht wird, ist für jede Drehimpulskomponente ( $s, p, d$ , etc.) der Valenzwellenfunktion unterschiedlich. Daher muß die Streuung vom Psp abhängig vom Drehimpuls sein. Die allgemeinste Form eines Psp ist daher

$$V_{NL} = \sum |lm \rangle V_l \langle lm|, \quad (2.21)$$

wobei  $|lm \rangle$  die Kugelflächenfunktionen und  $V_l$  das jeweilige Psp für den Drehimpuls  $l$  darstellen. Ein Psp, das dasselbe Potential für jeden Drehimpuls nutzt, nennt man 'lokales' Psp. Lokale Psps sind rechnerisch viel effizienter als 'nicht-lokale', allerdings können nur wenige Elemente mit lokalen Psps genau beschrieben werden. So wird vor allem für die 16 einfach oder  $sp$ -gebundenen Metalle mit einer Ladung von  $Z \leq 4$  (Be, Al, Ga, Sn, Pb, In, Tl, Mg, Li, Ca, Sr, Ba, Na, K, Rb, Cs) immer wieder versucht, übertragbare lokale Pseudopotentiale zu finden [Nogueira et al., 1996, 1999, Pollack et al., 1997, Checkmarev et al., 2000]. Allerdings ergaben Tests, dass die Übertragbarkeit nur für Na hoch ist, während sie für 10 andere Metalle (K, Rb, Cs, Mg, Al, Ga, In, Tl, Sn and Pb) lediglich als 'brauchbar' und für Li, Na, Mg und Al als 'schwach' bezeichnet wurde [Nogueira et al., 1996]. Bindungsenergien, Bulkmoduli und Phononenfrequenzen konnten für die oben genannten Metalle in hexagonal bzw. kubisch dichtest gepackten Strukturen korrekt berechnet werden [Pollack et al., 1997], während Checkmarev et al. [2000] fanden, dass die 'Nicht-Lokalität' des Pseudopotentials für eine korrekte Beschreibung eines inhomogenen Metalls wesentlich ist.

Ein wichtiges Konzept ist der 'Härtegrad' eines Psps. Ein Psp wird als 'weich' bezeichnet, wenn es wenige Fourierkomponenten für seine genaue Darstellung benötigt, ansonsten ist es 'hart'. Hamann et al. [1979] zeigten, dass das Amplitudenquadrat von Pseudo- und echten Wellenfunktionen gleich sein muß, damit diese außerhalb des kritischen Radius' übereinstimmen. Das ist gleichbedeutend damit, 'Norm-Erhaltung' von Pseudowellenfunktionen zu fordern, d.h., dass jede Pseudowellenfunktion nach ihrer Generierung ebenso wie die echte Wellenfunktion ein ganzes Elektron beinhalten soll.

Psps werden so generiert, dass man Rechnungen, die alle Elektronen beinhalten, für ein isoliertes Atom mit einer gewählten Elektronenkonfiguration (die nicht dem Grundzustand

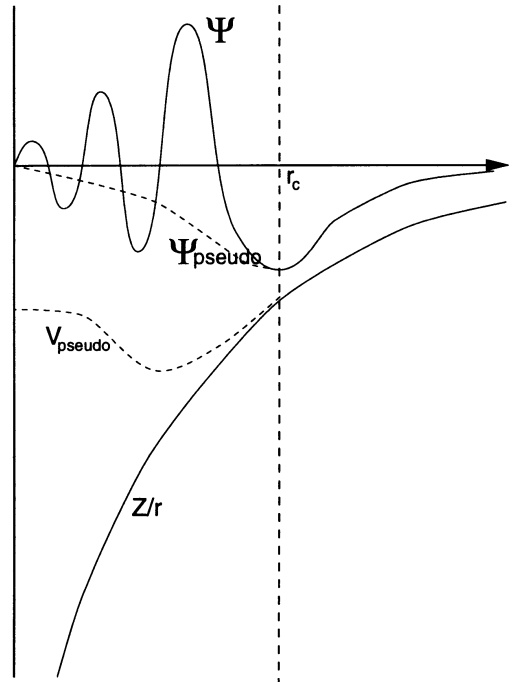


Abbildung 2.5: Skizze eines Pseudopotentials. Das Coulomb-Potential  $Z/r$  ist durch eine durchgezogene Linie dargestellt und geht gegen  $-\infty$ . Das Pseudopotential  $V_{\text{pseudo}}$  (gestrichelte Linie) hingegen zeigt dieses asymptotische Verhalten nicht. Das bewirkt, dass die Pseudowellenfunktion  $\Psi_{\text{pseudo}}$  auch in der Nähe des Kerns nicht oszilliert. Außerhalb eines kritischen Radius  $r_c$  unterscheiden sich Wellenfunktionen ( $\Psi$ ) und Pseudowellenfunktionen nicht mehr. Nach [Pickard, 1998].

entsprechen muß) durchführt [Hamann et al., 1979]. Daraus erhält man Eigenwerte und Wellenfunktionen der Valenzelektronen des Atoms ( $\Psi$  in Abb. 2.5). Danach wird eine parametrisierte Form des ionischen Pseudopotentials (oder der Pseudowellenfunktion) gewählt. Die Parameter werden dann so angeglichen, dass eine Rechnung mit dem Pseudoatom und demselben Austausch-Korrelations-Potential wie für das 'echte' Atom (das alle Elektronen beinhaltet) Pseudowellenfunktionen ( $\Psi_{\text{pseudo}}$  in Abb. 2.5) ergibt, die mit der Valenzwellenfunktion ausserhalb des kritischen Radius' übereinstimmen. Diese Prozedur erfordert direkte Inversion der Kohn-Sham Gleichung, wenn die Pseudowellenfunktion und nicht das Pseudopotential selbst parametrisiert werden. Wenn jede Wellenfunktion (Pseudo- und echte) nach eins normalisiert wird, dann ist die Bedingung der Norm-Erhaltung automatisch durch die Übereinstimmung der Wellenfunktionen außerhalb des kritischen Radius erfüllt. Die somit erhaltenen Psps bezeichnet man daher als 'Norm-Erhaltende' Psps [Hamann et al., 1979].

Der große Nachteil von Norm-Erhaltenden Psps ist allerdings, dass die Bedingung der



Norm-Erhaltung die Flexibilität in der Generierung des Potentials stark einschränkt, was zur Folge hat, dass diese Psp's oft sehr hart sind und eine entsprechend große cut-off Energie benötigen. Vanderbilt [1990] schaffte es, aufbauend auf die Arbeiten von Kleinman und Bylander [1982] und Allen und Tildesley [1987] einen neuen Zugang zu finden, der wesentlich weichere Psp's erlaubt: Die cut-off Energie ist vor allem dann groß, wenn es Orbitale gibt, die einen wesentlichen Teil ihres Gewichts innerhalb der Kernregion des Atoms haben. Dann ist die einzige Möglichkeit, den Basissatz zu reduzieren, die Bedingung der Norm-Erhaltung zu brechen (diese wird relaxiert) und die Ladungen, die mit diesen Orbitalen assoziiert sind, aus der Kernregion zu entfernen. Die Pseudowellenfunktionen können damit so weich wie möglich innerhalb des Kerns sein, was die cut-off Energie stark reduziert. Praktisch sieht der Formalismus dieser sogenannten 'ultraweichen' bzw. 'ultrasoft' Psp's für den Festkörper so aus [Accelrys]:

Das nicht-lokale Potential  $V_{NL}$  ist gegeben als

$$V_{NL} = \sum_{nm,I} D_{nm}^{(0)} |\beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I|, \quad (2.22)$$

wobei die Projektoren  $\beta$  und die Koeffizienten  $D^{(0)}$  das Pseudopotential charakterisieren und für verschiedene Atomsorten unterschiedlich sind. Der Index  $I$  verweist auf die jeweilige Atomlage. Die Elektronendichte im Ausdruck für die totale Energie ist gegeben durch:

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i \left[ |\Psi_i(\mathbf{r})|^2 + \sum_{nm,I} Q_{nm}^I(\mathbf{r}) \langle \Psi_i | \beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I | \Psi_i \rangle \right], \quad (2.23)$$

wobei  $Q(\mathbf{r})$  die Vergrößerungsfunktionen darstellen, die streng in der Kernregion lokalisiert sind. Das ultraweiche Potential ist durch den lokalen Teil  $V_{loc}^{ion}(\mathbf{r})$  und durch die Koeffizienten  $D^{(0)}$ ,  $Q$  und  $\beta$  vollständig bestimmt. Die Relaxation der Bedingung der Norm-Erhaltung erhält man durch Einführen einer generalisierten Orthonormalisierungsbedingung:

$$\langle \Psi_i | S | \Psi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.24)$$

$S$  ist dabei ein Hermitianischer Überlappungsoperator:

$$S = 1 + \sum_{nm,I} q_{nm} |\beta_n^I \rangle \langle \beta_m^I|, \quad (2.25)$$

wobei die Koeffizienten  $q$  durch Integration von  $Q(\mathbf{r})$  erhalten werden. Die Kohn-Sham Gleichungen können für den Fall des ultraweichen Psp's folgendermaßen umgeschrieben werden:

$$H|\Psi_i\rangle = \epsilon_i S|\Psi_i\rangle, \quad (2.26)$$

wobei  $H$  als Summe von kinetischer Energie und lokalem Potential dargestellt werden kann:

$$H = T + V_{\text{eff}} + \sum_{nm,I} D_{nm}^I |\beta_n^I\rangle \langle \beta_m^I|. \quad (2.27)$$

$V_{\text{eff}}$  beinhaltet dabei  $V_{\text{loc}}^{\text{ion}}(\mathbf{r})$ , Hartree- und Austausch-Korrelations-Terme. Alle Terme, die sich aus dem vergrößerten Teil der Elektronendichte ergeben, werden mit dem nicht-lokalen Teil des Psps (Gleichung 2.21) gruppiert, indem man neue Koeffizienten definiert:

$$D_{nm}^I = D^{(0)nm} + \int d\mathbf{r} V_{\text{eff}}(\mathbf{r}) Q_{nm}^I(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

Der Unterschied zum Norm-Erhaltenden Fall ist die Gegenwart des Überlappungsoperators  $S$ , die Abhängigkeit des Koeffizienten  $D$  von den Wellenfunktionen und die Tatsache, dass die Zahl der Projektorfunktion  $\beta$  typischerweise doppelt so groß ist. Weitere technische Details zur praktischen Anwendung von ultraweichen Psps können in der Arbeit von Laasonen et al. [1993] gefunden werden. Der Nachteil von ultraweichen Psps ist allerdings, dass diese durch die Nichterhaltung der Norm und dem Trick mit den Ausgleichsladungen wesentlich komplizierter werden, wodurch man bei der Berechnung von bestimmten Eigenschaften wie z.B. der Simulation von NMR Spektren (Kap. 4.2) wieder auf die Norm-Konservierenden Psps zurückgreifen muß [Accelrys].

Hat man nun die Energie der Elektronen bestimmt, kann man die totale Energie eines Systems aus Atomkernen und Elektronen ermitteln, indem man die elektronische Energie mit der potentiellen Energie der Atome, die als statisch angenommen wurden (Born-Oppenheimer-Approximation, Kap. 2.4.1), summiert. Ein (lokales) Energieminimum (also eine (meta-)stabile Struktur) kann nun gefunden werden, indem man die Atome verschiebt und jeweils die totale Energie berechnet - so lange, bis diese minimal wird. Dies wird als Geometrieoptimierung bezeichnet. Dabei können verschiedene Randbedingungen, wie z.B. ein konstanter Druck oder ein konstantes Volumen vorgegeben werden.

Für die Ermittlung des Energieminimums gibt es verschiedene Möglichkeiten. Für kubische Verbindungen ohne interne Freiheitsgrade kann z.B. durch eine Darstellung der totalen Energie gegen den Gitterparameter  $a$  recht leicht ermittelt werden, wie groß die Länge von  $a$  im Gleichgewichtszustand ist (Abb. 2.6). Mit zunehmender Komplexität der untersuchten Kristallstrukturen werden numerische Energieminimierungen aufgrund der vielen Freiheitsgrade zu aufwendig. Daher versucht man, das Minimum mit Hilfe des Hellmann-Feynman-Theorems, HFT [Hellmann, 1937, Feynman, 1939], zu ermitteln [Payne et al., 1992]. Danach

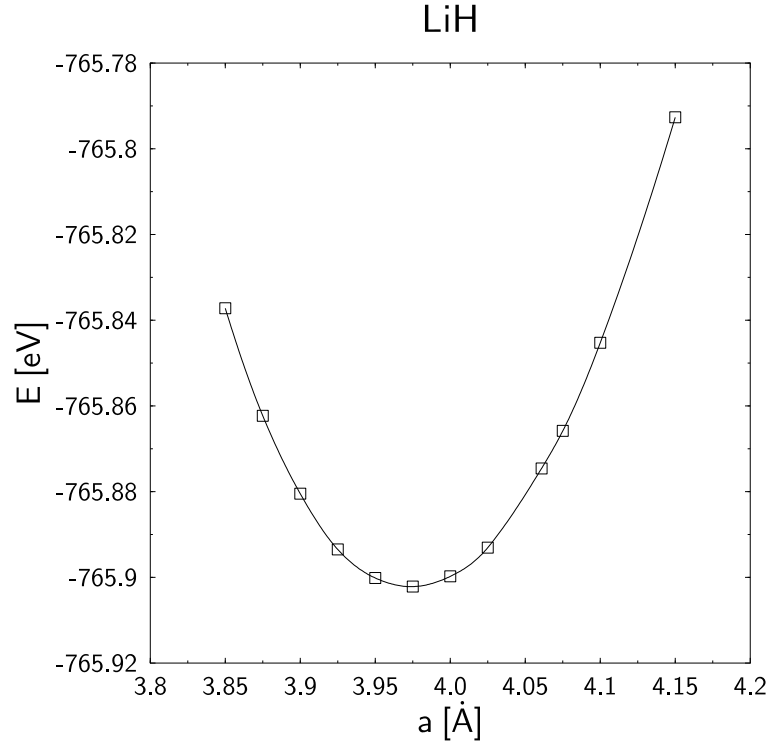


Abbildung 2.6: Auffinden des Energieminimums am Beispiel LiH, einer kubischen Verbindung ohne interne Freiheitsgrade. Mit der Änderung des Gitterparameters  $a$  ändert sich die totale Energie des Kristalls. Durch Anpassen einer Kurve an die entsprechenden Datenpunkte (Quadrate in der Abbildung) kann das Energieminimum und damit die Länge von  $a$  im Gleichgewichtszustand gefunden werden.

sind die partiellen Ableitungen der totalen Energie  $E$  nach den Koordinaten  $\mathbf{R}_\alpha$  eines Atoms äquivalent zu der auf dieses Atom wirkenden Kraft  $\mathbf{F}_\alpha$ :

$$\mathbf{F}_\alpha = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_\alpha}. \quad (2.29)$$

Das HFT vereinfacht die Berechnung der physikalischen Kräfte auf die Ionen und der Spannungen in der EZ. Allerdings sind die Kräfte, die mit dem HFT berechnet werden, sehr empfindlich gegenüber Fehlern in den Wellenfunktionen, weshalb das HFT erst angewendet werden sollte, wenn die Elektronenkonfiguration nahe dem Grundzustand ist [Payne et al., 1992]. Sobald die Kräfte und Spannungen dann berechnet wurden, können die Positionen der Ionen sowie die Größe und Gestalt der EZ entsprechend geändert werden, und die Elektronen müssen wiederum in den Grundzustand gebracht werden, um die neuen Kräfte und Spannungen berechnen zu können. Wenn die Hellmann-Feynman Kräfte größer als die Fehler der Kräfte sind, bewirkt die Verschiebung jedes Ions in die Richtung der berechneten

Kraft eine Verringerung der totalen Energie des Systems und damit eine Annäherung an den Grundzustand. Sind allerdings die Fehler der Kräfte größer als die Kräfte selbst, kann eine Verschiebung der Ionen bewirken, dass die Struktur vom globalen Minimum weiter entfernt wird und mehr Iterationen benötigt werden, um das Gesamtsystem zu relaxieren [Payne et al., 1992].

Einen zusätzlichen Beitrag zu der Kraft, die auf ein Ion wirkt, liefert die Ableitung des Basissatzes nach der Position des Ions. Wenn der Wert dieser sogenannten 'Pulay Kraft' [Pulay, 1969] nicht berechnet wird, gibt es einen zusätzlichen Fehler in der Hellmann-Feynman Kraft. Für einen Basissatz ebener Wellen, der auch in dieser Arbeit verwendet wird, sind die Ableitungen eines jeden Basiszustandes nach der Position eines Ions gleich null und damit ist auch die Pulay Kraft gleich null. Die berechnete Hellmann-Feynman Kraft ist dann exakt gleich der Ableitung der totalen Energie nach der Position des Ions, was einer der großen Vorteile eines Basissatzes mit ebenen Wellen ist [Payne et al., 1992]. Denn wenn die Pulay Kraft ungleich null ist, kann ein lokales Minimum nicht mit Hilfe der Hellmann-Feynman Kräfte ermittelt werden [Payne et al., 1992].

Neben den Pulay Kräften gibt es auch Pulay Spannungen, die auch bei einem Basissatz ebener Wellen ungleich null sein können. Wenn die Anzahl der Basiszustände ebener Wellen konstant bleibt, bewirkt eine Änderung der Größe der EZ eine Änderung der 'cut-off' Energie des Basissatzes. Wird die Anzahl der Basiszustände ebener Wellen durch eine Vergrößerung der 'cut-off' Energie für den Basissatz erhöht, so reduziert dies im Allgemeinen die totale Energie des Systems. Nur, wenn die 'cut-off' Energie groß genug ist, um Konvergenz zu erreichen, wird die Änderung in der totalen Energie gleich null sein [Payne et al., 1992]. Viele Rechnungen werden mit einer 'cut-off' Energie durchgeführt, bei der zwar Energiedifferenzen aber nicht die totale Energie konvergiert sind. In diesem Fall sind die Diagonalkomponenten der Pulay Spannungen ungleich null. Die Größe der Pulay Spannung in einer Rechnung mit Pseudopotentialen kann ermittelt werden, indem man die Änderung in der totalen Energie pro Atom berechnet, die durch ein Ändern der 'cut off' Energie entsteht [Froyen und Cohen, 1986, Gomes Dacosta et al., 1986]. Die Änderung in der totalen Energie pro Atom ist unabhängig von den Details der Ionenkonfiguration, vorausgesetzt die 'cut-off' Energie, die für den Basissatz verwendet wird, ist groß genug, damit die Energiedifferenzen konvergiert sind. Daher kann die Pulay Spannung, die aus einem Basissatz ebener Wellen entsteht, endgültig aus der Änderung in der totalen Energie einer kleinen EZ mit der Änderung der 'cut-off' Energie berechnet werden [Payne et al., 1992]. Wie Pulay Kräfte und Pulay Spannungen in der Praxis korrigiert werden, ist ausführlich in der Arbeit von Francis und Payne [1990] beschrieben und soll hier nicht näher erörtert werden.

### 2.4.4 DFT-Rechnungen an Kristallen mit Strukturgradienten

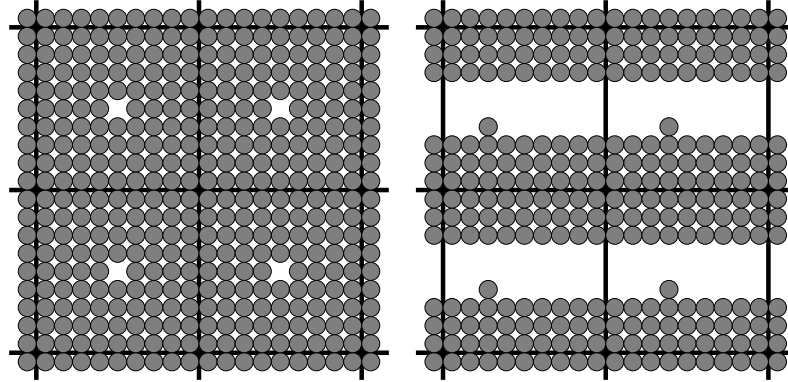


Abbildung 2.7: Beispiel für Überzellen: Rechts: Adsorption auf einer Oberfläche. Links: Punktdefekt. Nach Pickard [1998].

In der Realität ist ein Kristall nie ideal, da Kristalle nur endlich groß sind und damit eine Oberfläche besitzen; weiters können Kristalle Verzwilligungen, Domänen, verschiedenste Defekte und Verunreinigungen aufweisen, die die Translationssymmetrie brechen. Daraus können korrelierte räumliche Änderungen oder Relaxationen einer Kristallstruktur auf einer Längenskala von Nanometern bis Mikrometern entstehen, die nach Definition des Schwerpunktprogrammes 1056 der Deutschen Forschungsgemeinschaft 'Strukturgradienten in Kristallen', in dessen Rahmen ein Teil dieser Arbeit veröffentlicht wurde, als 'Strukturgradienten' bezeichnet werden [<http://homepage.ruhr-unibochum.de/wolfgang.schmahl/schmahl/sppk2.htm>].

Will man nun lokal Defekte oder Strukturgradienten eines Kristalls mit einem DFT-basierten Programm untersuchen, muss man versuchen, Zellen zu finden, die mit den für die rechnerische Effizienz wesentlichen periodischen Randbedingungen konform sind. Sie sollten also so gestaltet sein, dass der zu beobachtende Effekt nicht durch die simulierte Nachbarzelle beeinflusst wird (Abb. 2.7). Diese Zellen bilden die 'neuen' Elementarzellen des jeweiligen Kristalles, haben meist ein Vielfaches der Größe der 'ursprünglichen' Elementarzelle und werden daher als 'Überzellen' bezeichnet. Ein entscheidender Nachteil ist allerdings, dass die benötigten Computerressourcen quadratisch mit der Größe der Elementarzelle ansteigen, womit die Gestaltung der Überzelle wohl überlegt sein will.

In dieser Arbeit finden sich nach der Untersuchung physikalischer Eigenschaften an zwei Idealkristallen (Kap. 3.2 und Kap. 3.3) zwei Beispiele von Rechnungen an Zwillingsstrukturen (Kap. 4.2 und Kap. 4.3) und ein weiteres Beispiel zu Rechnungen an Domänen (Kap. 4.4).

## 2.4.5 Das Programmpaket CASTEP

### 2.4.5.1 Allgemeines

Das Programmpaket CASTEP (CAmbridge Serial Total Energy Package) benutzt einen Basissatz ebener Wellen in Kombination mit Pseudopotentialen (zur Erläuterung siehe Kap. 2.4.3) und wurde in der Literatur ausführlich beschrieben [Teter et al., 1989, Payne et al., 1992, MSI, Milman et al., 2000, Segall et al., 2002]. Da in dieser Arbeit mit CASTEP ausschliesslich Geometrieoptimierungen und Vergleiche totaler Energien durchgeführt wurden, war es am sinnvollsten, ultraweiche Pseudopotentiale [Vanderbilt, 1990, Kresse und Hafner, 1994] zu verwenden. Allerdings können prinzipiell auch Norm-Erhaltende Pseudopotentiale eingesetzt werden.

Für das Austausch-Korrelations-Funktional stehen als Approximationen die LDA und mehrere GGAs zur Auswahl. Wie oben erwähnt, wurden in der vorliegenden Arbeit ausschließlich die GGA-PBE [Perdew et al., 1996] in CASTEP eingesetzt. Weiters soll angemerkt werden, dass die Kohn-Sham-Gleichung nach der Methode der konjugierten Gradienten [Payne et al., 1992] gelöst wird, während der Geometrieoptimierung ein sogenannter Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)-Algorithmus [Fischer, 1992] zugrunde liegt. Da der Bedarf an Computerressourcen mit der Anzahl der Atome in der Elementarzelle steigt, wird weiters bei der Geometrieoptimierung die Raumgruppensymmetrie des Kristalls voll ausgenutzt, d.h. es werden nur die Atome berücksichtigt, aus denen durch Anwenden der Symmetrieelemente die Elementarzelle vollständig hergestellt werden kann.

CASTEP ist als Programm eigenständig verwendbar; es gibt allerdings sowohl für UNIX- als auch für WINDOWS-basierte Systeme graphische Benutzeroberflächen, die zusammen mit dem Programmpaket von der Firma Accelrys kommerziell vertrieben werden.

### 2.4.5.2 Berechnung elastischer Eigenschaften mit CASTEP

In diesem Abschnitt soll hauptsächlich darauf eingegangen werden, wie die Berechnung elastischer Eigenschaften mit den hier angewendeten quantenmechanischen Methoden funktioniert. Eine ausführliche Beschreibung von Tensoreigenschaften von Kristallen, zu denen auch die elastischen Konstanten zählen, findet sich z.B. in den Kristallphysiklehrbüchern von Nye [1990] oder Haussühl [1983].

Die elastischen Konstanten charakterisieren die Verformbarkeit eines Körpers - genauer gesagt geben sie den Widerstand an, den ein Körper einer Verformung entgegensetzt. Dies wird durch das Hooksche Gesetz in seiner allgemeinen Form ausgedrückt:

$$\epsilon_{ij} = s_{ijkl}\sigma_{kl}. \quad (2.30)$$

Wenn also eine homogene Spannung  $\sigma_{kl}$  an einen Kristall angelegt wird, steht jede Komponente der resultierenden homogenen Deformation  $\epsilon_{ij}$  mit den Spannungskomponenten in einer linearen Beziehung, die durch die elastischen Koeffizienten  $s_{ijkl}$  beschrieben wird. Umgekehrt gilt:

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl}\epsilon_{kl}, \quad (2.31)$$

wobei  $c_{ijkl}$  als elastische Konstanten bezeichnet werden. Diese werden aus Gründen der Übersichtlichkeit in der Voigt Notation dargestellt, bei der die vier Komponenten ( $c_{ijkl}$ ) durch ein bestimmtes Schema (beschrieben z.B. in Haussühl [1983]) auf nur zwei ( $c_{ij}$ ) reduziert werden.

Für die Berechnung der elastischen Konstanten mit quantenmechanischen Methoden gibt es mehrere Möglichkeiten: Bei hochsymmetrischen Strukturen kann man erst eine Geometrieoptimierung durchführen, um den Gleichgewichtszustand zu ermitteln. Dann verzerrt man die Struktur etwas und berechnet, wie sich dabei die Energie ändert. Die totale Energie ist daraufhin als Funktion der elastischen Verzerrung darzustellen, und die elastischen Konstanten werden aus der Anpassung einer Kurve an diese Datenpunkte ermittelt [Chen et al., 1988, Catti et al., 1994]. So gilt für den Tensor der orthorhombischen Verzerrung einer ursprünglich kubischen Struktur [Chen et al., 1988]:

$$\epsilon_{\text{orth}} \approx \begin{pmatrix} 0 & \delta & 0 \\ \delta & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta^2 \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

Die damit verbundene Änderung in der Energiedichte ist [Chen et al., 1988]:

$$U_{\text{orth}} = 2c_{44}\delta^2 + O(\delta^4) \quad (2.33)$$

Ausserdem können die elastischen Konstanten nach der 'Linear Response' Methode (Kap. 2.4.6.2) errechnet werden, während in einer dritten Methode entweder die Spannung oder die Verzerrung auf einen endlichen Wert gesetzt wird, die verbleibenden freien Parameter optimiert werden und die jeweils andere Eigenschaft (Spannung oder Verzerrung) berechnet wird. In dem hier eingesetzten CASTEP Code wird erst die Verzerrung gewählt und dann die Spannung berechnet. Diese Methode ist rechnerisch effizienter, da die Zellparameter fixiert sind und somit keine Geometrieoptimierung erfordern. Dies wird auch als 'finite strain'-Technik bezeichnet [Nye, 1990, Milman und Warren, 2001a,b, Accelrys]. In der Praxis wird dabei ein Satz Eingabedateien von verzerrten Strukturen generiert, aus denen man die notwendigen Informationen erhält, um die vollständige 6x6 Matrix der elastischen Konstanten zu errechnen. Nachdem man die Konvergenz der unverzerrten Struktur überprüft hat,

werden die internen Parameter der jeweiligen verzerrten Strukturen optimiert und die entsprechenden Stresstensoren berechnet. Aus den vorgegebenen Verzerrungen und erhaltenen Spannungen werden dann die elastischen Konstanten errechnet. Die Qualität der Rechnungen hängt zum einen stark davon ab, wie man die Amplitude der angelegten Verzerrungen wählt: Diese sollte so klein sein, dass der Kristall im elastischen Bereich bleibt, aber auch so groß, dass die Steigung im Verzerrungs-Spannungs-Diagramm ausreichend genau beschrieben werden kann [Accelrys].

Neben den elastischen Konstanten ist der Kompressionsmodul  $B$  eine weitere wesentliche Größe, die die elastischen Eigenschaften eines Materials beschreibt. Dieser ist als inverse Kompressibilität definiert, die man wiederum aus den elastischen Koeffizienten (hier in der Voigt Notation) erhält [Nye, 1990]:

$$K = s_{11} + s_{22} + s_{33} + 2(s_{12} + s_{13} + s_{23}). \quad (2.34)$$

Je weicher ein Kristall ist, desto höher ist seine Kompressibilität bzw. desto geringer ist der Kompressionsmodul. Eine weitere Möglichkeit, den Kompressionsmodul zu erhalten, ist, Geometrieoptimierungen bei verschiedenen hydrostatischen Drücken durchzuführen und an die so erhaltenen PV-Datenpunkte eine Birch-Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung [Birch, 1947, Murnaghan, 1937] anzupassen. Diese hat die Form:

$$P = \frac{3}{2}B \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4}(4 - B') \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (2.35)$$

Dabei ist  $V_0$  das Volumen bei Raumdruck und  $B'$  die Ableitung

$$B' = \frac{dB}{dP}, \quad (2.36)$$

die die Krümmung der Kurve beschreibt.

### 2.4.5.3 Berechnung von Bindungseigenschaften mit CASTEP

Neben der Bindungslänge, die durch den Abstand zweier Atome definiert ist, ist die Population einer Bindung ein weiteres wichtiges Kriterium. Diese gibt Auskunft darüber, wie stark und welcher Art (kovalent, ionisch) eine Bindung ist. Eine Methode, dies zu berechnen, ist die Mulliken Populationsanalyse [Mulliken, 1955a,b], die vor allem bei Rechnungen mit Basissets, in denen (Pseudo-)Atomorbitale generiert werden (wie z.B. die Linear Combination of Atomic Orbitals, LCAO), oft angewandt wird. Die Zuordnung von Elektronen zu bestimmten Atomorbitalen ist aber bei der Verwendung von ebenen Wellen als Basisfunktionen nicht möglich. Im Programmpaket CASTEP wird dieses Problem so gelöst, dass man



die Zustände der ebenen Wellen mit einer von Sanchez-Portal et al. [1995] beschriebenen Technik auf eine lokale Basis projiziert und an diesen projizierten Zuständen dann die Mulliken Populationsanalyse durchführt. In dieser wird die Ladung, die mit einem bestimmten Atom A assoziiert wird, bestimmt durch:

$$Q(A) = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_{\mu}^{\text{auf A}} \sum_{\nu} P_{\mu\nu}(\mathbf{k}) S_{\mu,\nu}(\mathbf{k}). \quad (2.37)$$

Dabei beschreibt  $w_{\mathbf{k}}$ , wie die jeweiligen berechneten  $k$ -Punkte in der Brillouinzone gewichtet sind,  $\mu, \nu$  sind Orbitale,  $P_{\mu\nu}(\mathbf{k})$  symbolisiert die Dichtematrix und  $S_{\mu,\nu}(\mathbf{k})$  die Überlappungsmatrix des lokalisierten Basissatzes. Die Population im Überlappungsbereich zwischen zwei Atomen A und B ist dann:

$$n(AB) = \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \sum_{\mu}^{\text{auf A}} \sum_{\nu}^{\text{auf B}} 2P_{\mu\nu}(\mathbf{k}) S_{\mu,\nu}(\mathbf{k}). \quad (2.38)$$

Da die Ergebnisse sehr stark vom gewählten Basissatz abhängen, haben die absoluten Größen der Atomladungen, die man aus der Populationsanalyse erhält, wenig physikalische Bedeutung. Allerdings kann man aus deren relativen Werten relevante Informationen erhalten, solange man konsistente Basissätze verwendet [Winkler et al., 2001] und die Qualität der Rechnungen entsprechend gut ist. Dieses kann man anhand des 'Spilling Parameters' überprüfen, der für eine gute Beschreibung einige wenige Prozent betragen sollte, wenn man sicher sein will, dass die Ergebnisse verlässlich sind. Die Bindungspopulation (BP) ist einerseits ein Kriterium dafür, ob überhaupt eine Bindung zwischen zwei Atomen besteht, andererseits kann sie auch benutzt werden, um den kovalenten bzw. ionischen Anteil einer Bindung zu bestimmen. Während eine hohe BP eine eher kovalente Bindung anzeigt, weisen niedrige Werte auf eine eher ionische Bindung hin. Die Ionizität kann man auch aus der effektiven ionischen Valenz erhalten, die als Differenz zwischen der formalen ionischen Ladung und der Mullikenladung des Anions definiert wird. Erhält man dabei den Wert 0, so weist dies auf eine perfekt ionische Bindung hin, während höhere Werte auf einen kovalenten Bindungsanteil hinweisen. Eine sehr ausführliche Beschreibung über die Berechnung und Interpretation der Populationsanalyse findet sich in Segall et al. [1996a,b].

## 2.4.6 Das Programmpaket ABINIT

### 2.4.6.1 Allgemeines

Auch das Programmpaket ABINIT benutzt einen Basissatz ebener Wellen in Kombination mit Pseudopotentialen. Allerdings ist dieses Programm unter Einhaltung gewisser Be-

dingungen frei erhältlich; die benötigten Dateien sowie Pseudopotentiale können im Internet ([www.abinit.org](http://www.abinit.org)) heruntergeladen werden. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in Gonze et al. [2002].

Da ABINIT nicht für die Verwendung von ultraweichen Pseudopotentialen vorgesehen ist und es in dieser Arbeit ausschließlich zur Berechnung von Phononen verwendet wurde, war es notwendig, Norm-Erhaltende Pseudopotentiale einzusetzen. In dieser Arbeit waren das Potentiale vom Typ Troullier Martins [Troullier und Martins, 1991], die am verlässlichsten in Kombination mit der LDA funktionieren. ABINIT stellt für den interessierten Benutzer aber auch GGA Potentiale für manche Elemente zur Verfügung; außerdem ist es möglich, sich Programme zur Generierung eigener Pseudopotentiale herunterzuladen.

Auch hier wird die Kohn-Sham-Gleichung nach der Methode der konjugierten Gradienten gelöst. Es stehen mehrere Algorithmen zur Verschiebung der Ionen zur Verfügung, wobei hier ausschließlich der für die Geometrieoptimierung am besten geeignete BFGS-Algorithmus eingesetzt wurde.

Es gibt für ABINIT leider keine graphische Oberfläche, dafür aber ein sehr ausführliches Tutorial, mit dessen Hilfe sich der Benutzer das benötigte Wissen aneignen kann.

#### 2.4.6.2 Linear Response Methode

Die 'Linear Response' Methode [Baroni et al., 1987, Giannozzi et al., 1991, Gonze et al., 1992, Gonze, 1997] liefert einen analytischen Weg, die zweite Ableitung der totalen Energie nach einer gegebenen Störung (Perturbation) zu berechnen. Je nach Art der Störung können verschiedene Eigenschaften ermittelt werden: So können durch eine Perturbation in den Positionen der Ionen die dynamische Matrix und Phononen errechnet werden, während eine Perturbation der Gittervektoren die elastischen Konstanten liefert. In dieser Arbeit wurde sie ausschliesslich zur Berechnung von Phononen verwendet.

#### 2.4.7 Das Programmpaket PARATEC

PARATEC (PARAllel Total Energy Code) [Pfrommer und Coté, 1997, Pfrommer et al., 1999] ist, wie der Name schon sagt, ein Programmpaket, das hauptsächlich für parallel ausgeführte Rechnungen an Rechnerplattformen entwickelt wurde. Auch hier werden DFT-basierte Rechnungen mit einem Basissatz ebener Wellen und Pseudopotentialen durchgeführt. Das Programm kann zur Durchführung von Geometrieoptimierungen mit verschiedenen Methoden, aber auch zur Berechnung von verschiedenen Kristalleigenschaften verwendet werden. In dieser Arbeit wurde das Programm ausschließlich zur Berechnung von  $^{17}\text{O}$  und  $^{29}\text{Si}$  NMR Spektren benutzt (Kap. 4.2).

Leider gibt es im Moment keinen Standardvorgang, um PARATEC zu erhalten, daher ist es auch unklar, welche Pseudopotentiale etc. zur Zeit zur Verfügung stehen. Informationen zum Programm gibt es aber unter der Webadresse <http://www.nersc.gov/projects/paratec>, wo man auch Kontakt zu den Autoren herstellen kann.



# Kapitel 3

## Rechnungen an Idealkristallen

### 3.1 Einführung

In diesem Kapitel soll die Berechnung verschiedener physikalischer Eigenschaften von Idealkristallen durchgeführt werden. Dabei liegt der Schwerpunkt der Rechnungen bei  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  auf der Untersuchung elastischer Eigenschaften, während bei den Lithiumboraten hauptsächlich Bindungseigenschaften untersucht werden. Vorteil dieser Rechnungen ist, dass nicht auf Überzellen (Kap. 2.4.4) zurückgegriffen werden muss, was die Berechnung physikalischer Eigenschaften relativ grosser Systeme ermöglicht.

### 3.2 Elastische Eigenschaften von Kristallen - $\text{Ba}(\text{OH})_2$

#### 3.2.1 Einleitung: Wasserstoffbrückenbindungen in $\text{A}(\text{OH})_2$ ( $\text{A} = \text{Mg, Ca, Sr, Ba}$ ) Verbindungen

Der Einfluß flüchtiger Bestandteile und der Art des Wasserstoffeinbaus in Mineralien auf die Dynamik geologischer Prozesse ist ein wichtiges Thema in den Geowissenschaften [Thompson, 1992]. Vor allem die Frage, ob Wasserstoffbrückenbindungen durch Druck verstärkt oder sogar induziert werden können, ist wesentlich, da dies Phasen mit OH-Gruppen im Erdinneren stabilisieren könnte [Sherman, 1991, Thompson, 1992].

Dihydroxyde des  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ -Strukturtyps sind strukturell relativ einfach und damit ideal, um Wasserstoffbrückenbindungen als Funktion von Druck, Temperatur und chemischer Zusammensetzung zu studieren. Diese besitzen eine Schichtstruktur, die mit der  $\text{CdI}_2$  Struktur [Mitchell, 1956] verwandt ist, und in der sich die H Atome zwischen benachbarten  $\text{XO}_6$  Oktaederschichten befinden. Dazu gehören auch die Minerale Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , dessen Struktur von Aminoff [1921] beschrieben, dessen Wasserstoffpositionen von Bernal und Megaw

[1935] theoretisch abgeleitet und von O'Daniel et al. [1966] bzw. Zigan und Rothbauer [1967] mittels Neutronenbeugung bestimmt wurden (Abb. 3.1), und Portlandit,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [Petch, 1961]. Allerdings waren (und sind) die Wechselwirkungen zwischen den Schichten und das Verhalten des Wasserstoffs in der Literatur Gegenstand zahlreicher Diskussionen. Eine frühe Untersuchung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit Einkristallneutronendiffraktometrie [Busing und Levy, 1957] berichtete von einer unüblich starken anisotropen thermischen Bewegung des Wasserstoffatoms sowohl bei Raumtemperatur als auch bei 130K, und einer relativ kurzen O-H Bindung, die beim Kühlen von Raumtemperatur auf 130 K von 0.936 Å auf 0.944 Å zunimmt. Die Autoren schlugen eine Bewegung des H Atoms vor, die sie als 'riding motion' bezeichneten, und entwickelten dafür einen mathematischen Ausdruck, der auf einer schirmförmigen Verteilung des Wasserstoffs beruht, um die 'wahre' O-H Bindungslänge zu errechnen. Dieses unübliche Verhalten wurde später auch in anderen Hydroxiden wie Brucit [Zigan und Rothbauer, 1967] und  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  [Greaves und Thomas, 1986] entdeckt. Von manchen Autoren wurde die Idee der 'riding motion' übernommen [Chaix-Pluchery et al., 1987, Partin et al., 1994], während Desgranges et al. [1993] für  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ein Modell vorschlugen, in denen die Wasserstoffe drei gleichwertige Positionen (Wyckoff Lage 6i) besetzen, wobei diese Lagen sehr nahe beieinander sind (0.30 Å) und nicht aufzulösen ist, ob diese Besetzung statisch oder dynamisch ist. Desgranges et al. [1996] wendeten dieses Modell später auch auf Brucit an und schlossen aus den daraus resultierenden interatomaren Abständen, dass sowohl in Brucit als auch in Portlandit schwache Wasserstoffbrücken existieren müssten. Chakoumakos et al. [1997] konnten durch Neutronenpulverdiffraktometrie die Gültigkeit des Split-Modells für Brucit bestätigen, fanden aber keinerlei Hinweise für Wasserstoffbrückenbindungen.

Der Nachweis der Existenz bzw. Induktion von Wasserstoffbrückenbindungen ist neben dem Ermitteln der elastischen Eigenschaften auch das Ziel vieler Hochdruckuntersuchungen an Brucit und Portlandit und wird ebenso kontrovers diskutiert. Während die einen in Untersuchungen mit Neutronenbeugung [Zigan und Rothbauer, 1967, Catti et al., 1995, Chakoumakos et al., 1997], NIR- und Raman Spektroskopie [Dawson, 1972, Weckler und Lutz, 1996, Bernal und Megaw, 1935], keinen Hinweis auf Wasserstoffbrückenbindung finden und daraus schließen, die Schichten würden nur durch Dipol-Dipol bzw. Van-der-Waals Wechselwirkungen zusammengehalten werden, schlossen die anderen aus den mit der Neutronendiffraktometrie erhaltenen Atomabständen [Martens und Freund, 1976, Desgranges et al., 1996] bzw. deren Änderung unter Druck (bei steigendem Druck gleichbleibende bzw. leicht größer werdende O-H/D Abstände, kleiner werdende D/H $\cdots$ O Abstände, größer werdende O-D $\cdots$ O Winkel) [Parise et al., 1994, 1998a] und mit steigendem Druck sinkenden Frequenzen der IR [Kruger et al., 1989] und Raman [Duffy et al., 1993, 1995a] aktiven O-H Moden, dass daran auch schwache Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, die mit

zunehmendem Druck stärker werden.

Die ersten quantenmechanischen Rechnungen an Brucit wurden mit der Hartree-Fock (HF) Methode durchgeführt [Sherman, 1991, D'Arco et al., 1993]. Dabei erhielt Sherman [1991] Raman OH-Streckfrequenzen, die signifikant zu hoch waren, während D'Arco et al. [1993] zeigten, dass das HF Rechnungen kennzeichnende Ignorieren der Korrelationseffekte zu falschen Schichtabständen führt. Allerdings konnten D'Arco et al. [1993] auch zeigen, dass 'a posteriori' Korrekturen, bei denen nachträglich Korrelationseffekte eingeführt werden, Ergebnisse liefern, die dem Experiment sehr ähnlich sind. Dagegen konnten Winkler et al. [1995a,b] unter anderem am Beispiel Brucit zeigen, dass sich die Position der O und H Atome und die zugehörigen OH-Streckfrequenzen mit DFT verlässlich nachvollziehen und vorhersagen lassen, während Baranek et al. [2001] am Beispiel Brucit und Portlandit verschiedene quantenmechanische Methoden (HF, DFT und B3LYP, das HF mit DFT Approximationen verbindet) testete. All diese theoretischen Arbeiten berichten, dass es in Brucit bei Raumdruck keine Wasserstoffbrückenbindungen gibt, während Sherman [1991] zusätzlich fand, dass bei Drücken bis zu 45 GPa auch keine Wasserstoffbrückenbindungen induziert werden.

Die aus Experimenten erhaltenen Werte für den Kompressionsmodul von Brucit sind sehr unterschiedlich und liegen zwischen 36.7 und 55.2 GPa [Duffy et al., 1991, Fei und Mao, 1993, Parise et al., 1994, Catti et al., 1995, Duffy et al., 1995b, Xia et al., 1998, Nagai et al., 2000a, Fukui et al., 2003b], während der aus HF Rechnungen ermittelte Wert von Sherman [1991] sogar 68.3 GPa betrug. Die für Portlandit gemessenen Kompressionsmoduli liegen zwischen 31.2 und 38.3 GPa [Meade und Jeanloz, 1990, Pavese et al., 1997, Nagai et al., 2000b, Fukui et al., 2003a], während DFT Rechnungen 36 GPa ergaben [Winkler et al., 2002]. Die c-Achse, die senkrecht auf die Schichten steht und parallel zu den OH Ionen verläuft, ist in beiden Mineralen mindestens doppelt so kompressibel wie die a-Achse [Holuj et al., 1985, Meade und Jeanloz, 1990, Parise et al., 1994, Duffy et al., 1995b, Catti et al., 1995, Pavese et al., 1997, Parise et al., 1998b, Xia et al., 1998, Nagai et al., 2000a].

Während die aus Mg und O Atomen gebildeten Oktaederschichten der Brucitstruktur bishin zu Drücken von 97 GPa stabil bleiben [Kruger et al., 1989, Duffy et al., 1991, Fei und Mao, 1993, Duffy et al., 1995b], gibt es Hinweise aus Ramanspektren [Duffy et al., 1993, 1995a] und Neutronenbeugung [Catti et al., 1995], die auf eine Verschiebung oder Unordnung der H Atome ab etwa 3-7 GPa hinweisen. Verschiedene japanische Gruppen [Shinoda und Aikawa, 1998, Nagai et al., 2000b, Shinoda et al., 2002, Fukui et al., 2003b] interpretieren dies so, dass sich unter Druck die Verteilungsfunktion des Wasserstoffs in Brucit ändert: Während bei Raumdruck nur ein Peak an der Wyckoff Position  $2d$  auszumachen ist, ist bei 14.1 GPa eine Aufspaltung in drei gleichwertige Maxima mit Wyckoff Lage  $6i$  zu beobachten,

wobei diese Positionen dann zu jeweils  $1/3$  besetzt sind. Ab initio Molekulardynamiksimulationen [Raugei et al., 1999] deuten an, dass dieser Effekt bei Portlandit - der bei 14.1 GPa allerdings nicht mehr stabil ist - stärker ausgeprägt ist als bei Brucit. Wie schon in den anderen theoretischen Arbeiten wurde auch hier kein Hinweis auf vorhandene oder induzierte Wasserstoffbrückenbindungen gefunden.

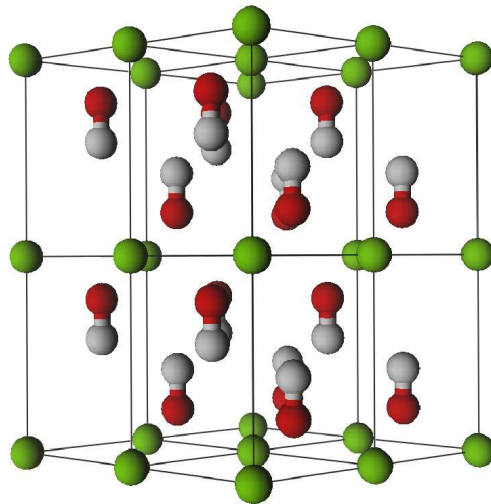


Abbildung 3.1: Brucit,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , als Beispiel für eine Struktur mit  $\text{XO}_6$  Oktaederschichten (waagrecht) und darauf senkrecht stehenden Hydroxylionen.

Dagegen ist schon seit längerem belegt, dass Portlandit weit weniger stabil ist:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  wird ab ca 11 GPa teilweise amorph [Kruger et al., 1989, Meade und Jeanloz, 1990, Nagai et al., 2000a]. Die Amorphisierung von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ist reversibel [Meade und Jeanloz, 1990], und kann als elastische Deformation des Gitters betrachtet werden [Yamanaka et al., 1997]. Desweiteren gab es Hinweise auf einen Kristall-Kristall Hochdruck-Phasenübergang zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-II}$  [Leinenweber, 1993, Bai et al., 1994, Wyllie und Boettcher, 1969], dessen Struktur von Kunz et al. [1996] und Leinenweber et al. [1997] untersucht wurde. Fukui et al. [2000], die das Schmelzverhalten von Portlandit bis 6 GPa untersuchten, bestimmten den Tripelpunkt zwischen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-II}$  und der Schmelze auf 6-7 GPa und 500-600°C. Schoenitz et al. [2000] bestimmten die Transformationsenthalpie von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zu  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-II}$ . Winkler et al. [2002] schließlich führten DFT Rechnungen an  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-II}$  durch und konnten zeigen, dass es eine Wasserstoffbrückenbindung in der Hochdruckphase gibt, deren Bindungspopulation relativ schwach ist ( $0.11 e$ ), sich aber auch mit steigendem Druck nicht ändert. Das Gerüst dieser monoklinen Struktur ist isostrukturell zu der von  $\text{EuI}_2$  [Bärnighau-



sen und Schultz, 1969]. Die Topologie dieses Strukturtyps ist wiederum der von  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  sehr ähnlich [Leinenweber et al., 1997]. Desweiteren gibt es Hinweise auf eine weitere Hochdruck  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  Phase, die nicht identisch mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-II}$ , aber ebenfalls  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  sehr ähnlich sein soll [Ekundit et al., 1996].

Die Gitterkonstanten und die Raumgruppe von  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  wurden erstmals von Bärnighausen und Weidlein [1965] mittels Röntgenpulverdiffraktometrie bestimmt, die Atompositionen von Sr und O wurden von Bärnighausen et al. [1969] und Grueninger und Bärnighausen [1969] durch Röntgenbeugung an Einkristallen ermittelt: Dabei ist das Sr Kation von sieben Sauerstoffen koordiniert, wobei sechs Liganden ungefähr trigonal prismatisch angeordnet sind und der siebende Ligand in der Spitze einer rhombischen Pyramide liegt, deren Basisfläche mit einer der drei Prismenflächen zusammenfällt [Grueninger und Bärnighausen, 1969]. Vorschläge für die Orientierung der OH-Gruppen kamen von Giese [1977], die die Abhängigkeit der elektrostatischen Energie von verschiedenen durchschnittlichen Sr-H Abständen berechneten. Die Position der D-Atome in  $\text{Sr}(\text{OD})_2$  konnte schließlich von Partin und O’Keeffe [1995] mittels Neutronendiffraktometrie gefunden werden, die nur einen O-O Abstand als kurz genug erachteten, um Wasserstoffbrückenbindung zu ermöglichen. Das Vorhandensein einer Wasserstoffbrückenbindung wurde experimentell von Jung und Lutz [1996] mittels Spektroskopie und theoretisch von Mérawa et al. [2003] durch das Berechnen der strukturellen, elektronischen und Schwingungseigenschaften von  $\text{Sr}(\text{OH})_2$  mit verschiedenen quantenmechanischen Methoden bestätigt. Hochdruckuntersuchungen an  $\text{Sr}(\text{OD})_2$  wurden von Friedrich [2002] durchgeführt, die von Hinweisen auf einen Phasenübergang unter 1.2 GPa und einer Amorphisierung ab 10 GPa berichtet. Die an diese Untersuchungen angepasste Zustandsgleichung (Kap. 2.4.5.2) ergab einen Kompressionsmodul von 28(2) GPa mit einem extrem hohen  $B'$  von 14(1). Eine Fixierung von  $B'$  auf 7 dagegen ergab ein  $B$  von 42(3) GPa [Friedrich, 2002].

Die strukturelle Ähnlichkeit von  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-II}$  mit  $\text{Sr}(\text{OD})_2$  wird als Bestätigung der Theorie gesehen, dass der Ersatz von kleineren Kationen (in diesem Fall  $\text{Mg}^{2+}$  und  $\text{Ca}^{2+}$ ) durch höher koordinierte, größere Kationen ( $\text{Sr}^{2+}$  und  $\text{Ba}^{2+}$ ) Einblicke in das physikalische und strukturelle Verhalten der Substanzen mit den kleineren Kationen (Brucit und Portlandit) bei hohen Drücken gewähren kann, da die wachsende Größe des Metallatoms mit steigender Kernzahl zu einem gleichzeitigen Anstieg des Kation/Anion Größenverhältnisses führt [Kruger et al., 1989, Friedrich, 2002]. Dadurch wirkt zusätzlicher innerer Druck auf die Kristallstruktur, der möglicherweise Wasserstoffbrückenbindungen induzieren kann [Friedrich, 2002]. Da die Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr und Ba sich in ihren chemischen Eigenschaften sehr ähnlich sind, soll hier die Substanz mit dem größtmöglichen Kation untersucht werden:  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  bzw. dessen Tieftemperatur- $\beta$ -Phase.

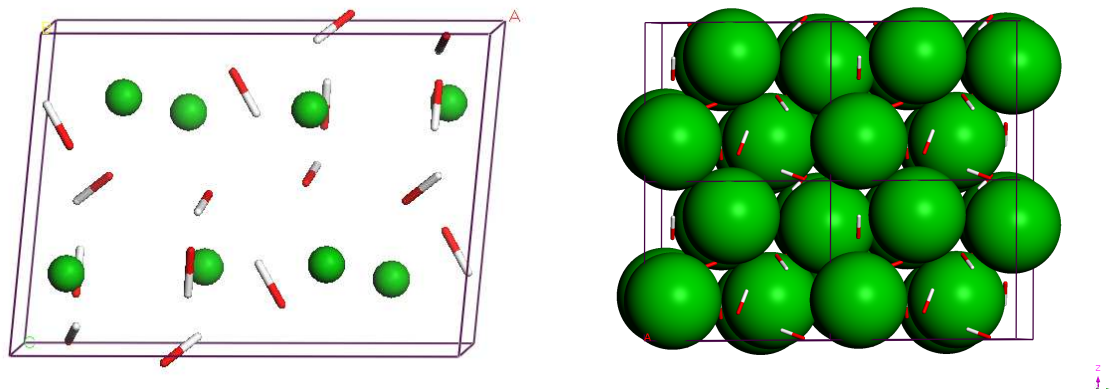


Abbildung 3.2: Struktur von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub>, links in Richtung  $y$ , rechts in Richtung  $x$ . In der rechten Abbildung sind die Ba Atome stark vergrößert in einer vervierfachen Elementarzelle dargestellt, um deren AB Stapelfolge klar ersichtlich zu machen. Die OH Gruppen sind als Stäbchen dargestellt.

Von Ba(OH)<sub>2</sub> sind mehrere Modifikationen bekannt: Eine Hochtemperatur  $\alpha$ -Phase und eine Tieftemperatur  $\beta$ -Phase wurden bereits von Michaud [1966] unterschieden. Die Gitterparameter der  $\alpha$ -Phase wurden von Buck und Bärninghausen [1968] bestimmt, die Struktur von Lücke [1973] gelöst, wobei die H Positionen aus elektrostatischen Potentialrechnungen ermittelt wurden. Die Struktur der  $\beta$ -Phase konnte erst von Denzinger [1997] und Bärninghausen und Denzinger [1997] durch Neutronenstreuung gelöst werden, wobei Denzinger [1997] auch erstmals die experimentelle Bestimmung der D Lagen der  $\alpha$ -Phase gelang. Friedrich et al. [2001] schließlich fanden einen zusätzlichen Tieftemperaturphasenübergang von der bei tiefen Temperaturen metastabilen  $\alpha$  Phase zu einer ebenfalls metastabilen  $\alpha_m$ -Phase.

Bei Raumdruck kristallisiert  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und ist weder isostrukturell mit Brucit oder Portlandit noch mit Sr(OH)<sub>2</sub>. Die Kristallstruktur kann als verzerrte hexagonale Dichtestapfung von Bariumatomen in einer AB Stapelfolge beschrieben werden [Denzinger, 1997] (Abb. 3.2). Alle Tetraeder- und Oktaederlücken sind durch Hydroxylgruppen besetzt. Zwei der vier Hydroxylionen werden von verzerrten Bariumoktaedern koordiniert, die anderen beiden von verzerrten Bipyramiden. Es gibt zwei unterschiedliche Bariumlagen: Während Ba1 bei Raumdruck definitiv von acht Sauerstoffatomen koordiniert wird (Abb. 3.3), ist die Koordinationszahl von Ba2 unklar, da es von sieben Sauerstoffatomen innerhalb eines Radius von etwa 2.8 Å und zwei zusätzlichen O3 Atomen mit den Abständen 3.57 Å und 3.75 Å umgeben ist. Aus kristallchemischen Gründen zählte Denzinger [1997] das nähere O3 zur ersten Koordinationssphäre von Ba2 und bezeichnete diese Situation als

‘[7+1] Koordination’ (Abb. 3.3). Jedes der vier verschiedenen Sauerstoffe ist in Wasserstoffbrückenbindungen eingebunden und dient sowohl als Donor als auch als Akzeptor. Es ist ein gewelltes homodromes System (Abb. 3.7) mit einem durchschnittlichen O-D Abstand von 0.959 Å, O-O Abstand von 3.011 Å und O-D...O Winkel von 163.2° bei 300 K, wobei bei sinkender Temperatur die Wasserstoffbrückenbindungen stärker werden [Friedrich et al., 2001].

Experimente mit Synchrotron-Röntgenstrahlung zeigten mindestens zwei druckinduzierte Phasenübergänge der  $\beta$ -Phase, nämlich zu einer  $\beta_2$ -Phase bei 4.9 GPa, einer  $\beta_3$ -Phase bei 9.0 GPa und einer möglichen  $\beta_4$ -Phase bei 10.1 GPa [Friedrich et al., 2002, Friedrich, 2002]. Die Raumgruppe der  $\beta_2$ -Phase konnte als  $P2_1/c$  bestimmt werden, wobei sich das Elementarzellenvolumen im Vergleich zur Raumdruckphase verdoppelt. Die Atompositionen und Bindungslängen der  $\beta_2$ -Phase sowie die Strukturen der beiden anderen Hochdruckphasen konnten allerdings nicht verfeinert werden. Daher, und da ein Elementarzellenvolumen von über 1000 Å<sup>3</sup>, wie es in der  $\beta_2$ -Phase erwartet wird, extrem rechenaufwendig ist, wurden die Rechnungen in dieser Arbeit auf die Raumdruckphase beschränkt.

### 3.2.2 Details zur Durchführung der Rechnungen

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket CASTEP (Kap. 2.4.5) durchgeführt, wobei zur Approximation der Austausch- und Korrelationseffekte die PBE Version der GGA herangezogen wurde. Es wurden ultraweiche Pseudopotentiale mit einer Cut-Off-Energie von 380 eV für die ebenen Wellen verwendet, während die Anzahl der  $k$ -Punkte so gewählt wurde, dass diese sich in einem Abstand von weniger als 0.05 Å<sup>-1</sup> befinden. Die entsprechenden Wellenvektoren wurden nach dem Schema von Monkhorst und Pack [1976] gewählt. Es wurden volle Geometrieoptimierungen durchgeführt, d.h. es wurden alle Strukturparameter relaxiert, die nicht durch die Raumgruppensymmetrie  $P12_1/n1$  fixiert waren. Nach der letzten Iteration waren die verbleibenden Kräfte auf die Atome geringer als 0.01 eV/Å und der verbleibende Stress geringer als 0.07 GPa.

Der Kompressionsmodul wurde durch Anpassen einer Birch-Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung (Kap. 2.4.5.2) an optimierte  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub>-Strukturen im Druckbereich von 0-20 GPa berechnet. Die elastischen Konstanten wurden nach dem in Kap. 2.4.5.2 beschriebenen Prinzip berechnet, wobei die maximale Amplitude der angelgten Verzerrungen 0.2% der Gitterparameter betrug und 4 Datenpunkte für die lineare Anpassung des Verzerrungs-Spannungs-Verhältnisses generiert wurden.

### 3.2.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierung von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> finden sich in Tab. 3.1, wo diese mit den experimentellen Daten verglichen werden. Die Übereinstimmung der berechneten strukturellen Parameter mit dem Experiment liegt gut im Rahmen auf DFT-GGA beruhender Rechnungen (Abweichung < 1.5%).

#### 3.2.3.1 Änderung struktureller Details unter Druck: Koordination von Barium

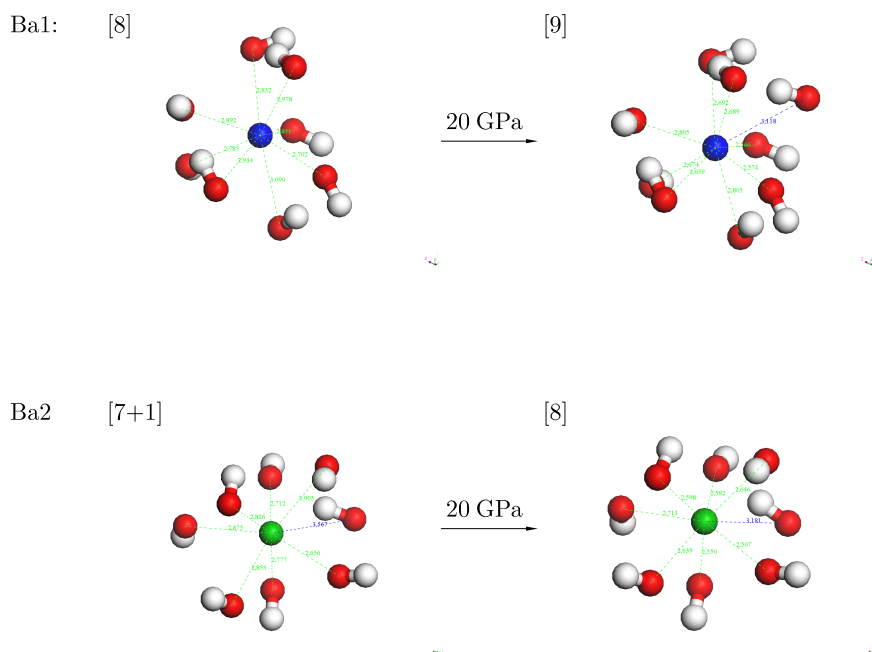


Abbildung 3.3: Koordination von Barium in  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. Während Ba1 bei Raumdruck definitiv von acht Sauerstoffatomen koordiniert wird, ist die Koordinationszahl von Ba2 unklar, da es von sieben Sauerstoffatomen innerhalb eines Radius von etwa 2.8 Å und zwei zusätzlichen O3 Atomen mit den Abständen 3.57 Å und 3.75 Å umgeben ist (‘[7+1] Koordination’ nach Denzinger [1997]). Bei 20 GPa steigen die Koordinationszahlen von Ba1 auf [9] und bei Ba2 auf [8] an.

Nach Brunner und Schwarzenbach [1971] wird die Grenze der Koordinationssphäre durch die größte Lücke in der Folge der Abstände zwischen dem Zentralatom und dem Liganden definiert. Wie in der Einleitung beschrieben, ist die Situation für die Koordination von Ba1

Tabelle 3.1: Vergleich der berechneten Strukturdaten von  $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$  mit experimentellen Werten [Friedrich et al., 2001] bei Raumdruck. Die O-D/H $\cdots$ O Systeme werden außerdem ausführlich in Tab. 3.2 und Tab. 3.3 beschrieben.

	Experiment (10K)			DFT-GGA		
a [Å]	9.3489(1)			9.4592 (+1.2%)		
b [Å]	7.8649(1)			7.9394 (+0.9%)		
c [Å]	6.7525(1)			6.8106 (+0.9%)		
$\beta$ [°]	95.655(1)			95.569 (-0.1%)		
V [Å <sup>3</sup> ]	501.80(3)			509.061(+1.4%)		
Ba1	0.6031(2)	0.6413(2)	0.2504(3)	0.60403	0.64194	0.25040
Ba2	0.1815(2)	0.5489(2)	0.2163(3)	0.18351	0.55025	0.21695
O1	0.8821(2)	0.4890(2)	0.1763(3)	0.88163	0.49329	0.17326
O2	0.4125(2)	0.3604(2)	0.1457(3)	0.41586	0.35736	0.14410
O3	0.6064(2)	0.3467(2)	0.4934(3)	0.60009	0.34348	0.48826
O4	0.1641(2)	0.2961(2)	0.4655(3)	0.16310	0.30314	0.47250
D/H1	0.8848(2)	0.5319(2)	0.3105(3)	0.88171	0.53925	0.30963
D/H2	0.4714(2)	0.3500(2)	0.2734(3)	0.47629	0.34950	0.27467
D/H3	0.6245(2)	0.2355(2)	0.4424(3)	0.61871	0.22843	0.43753
D/H4	0.1007(2)	0.2425(2)	0.5521(3)	0.09325	0.24481	0.54967
Ba1-O <sub>min</sub> [Å]	2.665(3)			2.702 (+1.4%)		
Ba1-O <sub>max</sub> [Å]	3.021(2)			3.090 (+2.3%)		
Ba2-O <sub>min</sub> [Å]	2.620(3)			2.656 (+1.4%)		
Ba2-O <sub>max</sub> [Å]	3.497(3)			3.567 (+2.0%)		
O1-D/H1 [Å]	0.965(3)			0.9890 (+2.5%)		
O2-D/H2 [Å]	0.979(3)			1.0012 (+2.3%)		
O3-D/H3 [Å]	0.961(3)			0.9893 (+2.9%)		
O4-D/H4 [Å]	0.969(3)			0.9882 (+2.0%)		
O1-D/H1 $\cdots$ O4 $\angle$ [°]	155.3(2)			158.22 (+1.9%)		
O2-D/H2 $\cdots$ O3 $\angle$ [°]	170.5(2)			173.14 (+1.5%)		
O3-D/H3 $\cdots$ O1 $\angle$ [°]	168.2(2)			170.65 (+1.4%)		
O4-D/H4 $\cdots$ O2 $\angle$ [°]	159.0(2)			163.83 (+3.0%)		

eindeutig: Von den hier berechneten Ba-O Abständen liegen die acht kürzesten im Bereich von 2.70 - 3.09 Å, während das neuntnächste Sauerstoffatom bereits 3.73 Å von Ba1 entfernt

ist (Abb. 3.3). Ba2 hingegen wird von sieben Sauerstoffen im Bereich von 2.65 - 2.90 Å umgeben, zwei weitere folgen mit den Abständen 3.57 und 3.75 Å. Denzinger [1997] zählte das achtnächste Sauerstoffatom zur ersten Koordinationssphäre von Ba2 mit der Begründung, dass aufgrund der von ihm geführten kristallchemischen Betrachtung beide Bariumatome ähnliche Koordinationspolyeder besitzen sollten, da sie beim Übergang in die minimale Obergruppe  $P12_1/c1$  zusammenfallen. Bei näherer Betrachtung der strukturellen Situation fällt allerdings auf, dass die dem Ba2 sieben nächsten Hydroxylgruppen so gedreht sind, dass die Sauerstoffe Ba2 näher sind als die jeweiligen Wasserstoffe (Abb. 3.3). Beim achtnächsten Hydroxylion ist die Situation umgekehrt, wobei der Abstand Ba2-H 2.97 Å beträgt. Würde man also die Hydroxylionen als Einheit betrachten und das dem Ba2 jeweils nähere Atom in die Koordinationssphäre miteinbeziehen, so käme man auf 8 Atome im Bereich 2.65 - 2.97 Å und ein neuntes, das mit 3.30 Å bereits außerhalb des Koordinationsradius' liegt. In diesem Sinne gäbe es also noch eine weitere Begründung für die Bezeichnung [7+1], der sich die Autorin gerne anschließen möchte.

Die dem Ba2 achtnächste Hydroxylgruppe wird von den Atomen O3 und H3 gebildet und soll nun näher betrachtet werden. Die Gruppe ist von einem verzerrten Ba-Oktaeder umgeben, wobei das H Atom in etwa auf die Ebene zeigt, die von den Atomen Ba1b, Ba2a und Ba2b aufgespannt wird (Abb. 3.4). Allerdings ist es den Atomen Ba1b und Ba2b etwas näher als Ba2a. Dies führt zu verschiedenen Ba-O3 Abständen, nämlich 2.7-2.9 Å auf Seiten des Sauerstoffs (Ba1a, Ba1c, Ba2c) und 3.5-3.8 Å auf Seiten des Wasserstoffs. Mit steigendem Druck rotiert das O3-H3 Ion leicht zu Ba2a, was zu einer leichten Verkleinerung des H3-O3-Ba2a Winkels (von 55.63° auf 55.06°) und zu einer Vergrößerung der H3-O3-Ba2b (von 46.15° auf 50.36° bei 20 GPa) und H3-O3-Ba1b (von 45.46° auf 49.24° bei 20 GPa) Winkel führt. Die Drehung des Hydroxylions unter Druck bewirkt weiters eine starke Verkürzung der Ba2b-O3 und Ba1b-O3 Bindungslängen (Abb. 3.5), was wiederum zu einem Anstieg der Koordinationszahlen von [8] auf [9] für Ba1 und von [7+1] auf [8] für Ba2 führt (Abb. 3.3). Die Kontraktion der Ba2a-O3 Bindung und der anderen, kürzeren Bindungen ist dagegen relativ gering. In Abb. 3.5 ist außerdem eine Änderung im Kontraktionsverhalten von Ba2a und Ba2b zu erkennen, auf die in Kap. 3.2.3.3 kurz eingegangen wird.

### 3.2.3.2 Änderung struktureller Details unter Druck: O-H- und Wasserstoffbrückenbindungen

Eine Populationsanalyse (Kap. 2.4.5.3) der elektronischen Struktur bei Raumdruck bestätigt die Existenz von vier O-H Bindungen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander zu homodromen Ringen verbunden sind. Fünf benachbarte Ringe, die aus der Struktur extrahiert wurden, sind in Abb. 3.6 dargestellt. Die Bindungslängen und -populationen der an

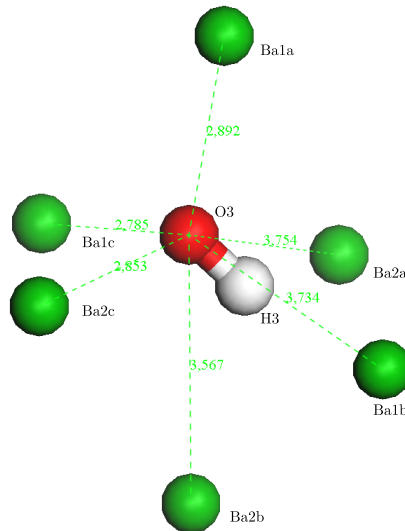


Abbildung 3.4: Koordination der O3-H3 Gruppe in  $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$ . Mit steigendem Druck rotiert das Hydroxyl Ion leicht zu Ba2a und bewirkt damit eine starke Reduktion der Ba2b-O3 und Ba1b-O3 Bindungslängen. Dies wiederum bewirkt einen Anstieg der Koordinationszahlen von [8] auf [9] für Ba1 und [7+1] auf [8] für Ba2.

den Wasserstoffbrückenbindungen beteiligten Atome sind in Tab. 3.2 aufgelistet. Dabei fällt das System  $\text{O2-H2} \cdots \text{O3}$  auf, dessen O-H Bindungslänge relativ groß ist, während die zugehörige Wasserstoffbrückenbindung entsprechend kurz (1.805 Å) und stark (die Population ist mit 0.12  $e$  in etwa doppelt so hoch wie die der anderen Wasserstoffbrückenbindungen) ist.

Mit steigendem Druck vergrößern sich die O-H Abstände, während deren Bindungspopulationen in etwa konstant bleiben (Tab. 3.3). Alle Populationen der Wasserstoffbrückenbindungen steigen, wobei die größte Änderung in  $\text{H1} \cdots \text{O4}$  stattfindet, wo sich die Population nahezu verdreifacht. Die drei schwachen Wasserstoffbrückenbindungen werden sehr stark

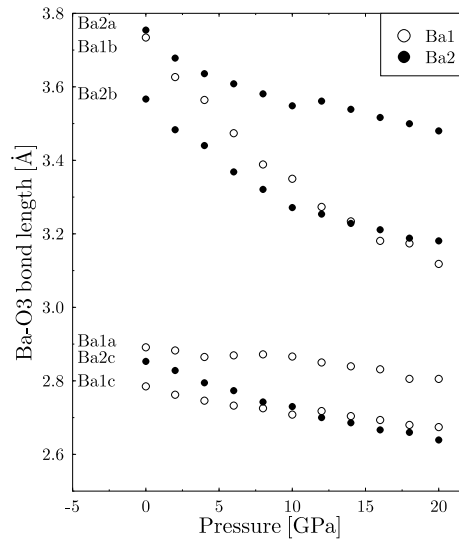


Abbildung 3.5: Änderung der Ba-O3 Bindungslängen in Abhängigkeit vom Druck. Die Rotation des O3-H3 Ions bewirkt eine starke Kontraktion der Ba2b-O3 und Ba1b-O3 Bindungslängen mit steigendem Druck, während sich die anderen Ba-O3 Bindungslängen nur leicht verkürzen. Dies führt zu einem Anstieg der Koordinationszahlen von [8] auf [9] für Ba1 und [7+1] auf [8] für Ba2.

Tabelle 3.2: Bindungslängen und -populationen von O-H- und Wasserstoffbrückenbindungen in  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> bei Raumdruck. Die O-H Streckfrequenzen wurden mit der Regressionsfunktion  $\nu = 3680 - 4.11 \cdot 10^5 \cdot \exp(-d_{\text{O}\cdots\text{H}}/0.2683)$  von Libowitzky [1999] berechnet.

	O1-H1...O4	O2-H2...O3	O3-H3...O1	O4-H4...O2
O-H Population [e]	0.43	0.42	0.44	0.42
O-H Länge [Å]	0.9890	1.0012	0.9893	0.9882
H...O Länge [Å]	2.0520	1.8053	2.0400	2.0437
H...O Population [e]	0.06	0.12	0.08	0.07
O-H...O Länge [Å]	2.993	2.802	3.020	3.006
O-H...O Winkel [°]	158.22	173.14	170.65	163.83
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	3484	3188	3475	3478



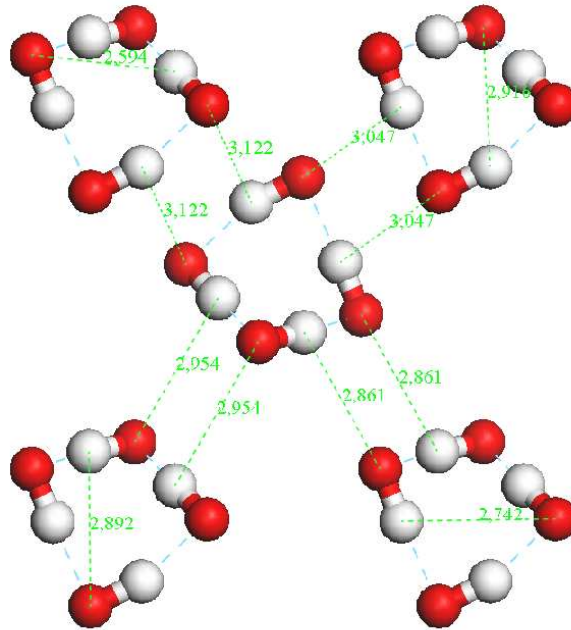


Abbildung 3.6: Anordnung der Hydroxylionen in  $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$  bei 20 GPa. Gestrichelte Linien kennzeichnen Wasserstoffbrückenbindungen, die bereits bei Raumdruck vorhanden sind, während gepunktete Linien Abstände zwischen O und H Atomen markieren, die stark mit steigendem Druck schrumpfen und somit induzierte Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen könnten.

verkürzt, während sich der  $\text{H2} \cdots \text{O3}$  Abstand nur sehr langsam ändert, sodass sich bei 20 GPa die Längen der Wasserstoffbrückenbindungen um weniger als 0.11 Å unterscheiden - verglichen mit 0.25 Å bei Raumdruck (Abb. 3.7). Dennoch bleibt das System  $\text{O2-H2} \cdots \text{O3}$  das mit der stärksten Wasserstoffbrückenbindung.

Die homodromen Ringe bewegen sich bei steigendem Druck aufeinander zu, was eine Abstandsverringerung von O- und H-Atomen zwischen den Ringen auf 3 Å und weniger (bei einem Druck von 20 GPa) bewirkt, was die Möglichkeit für druckinduzierte Wasserstoffbrückenbindungen eröffnen würde. Weiters nähern sich O- und H-Atome, die sich innerhalb eines Rings befinden, aber noch nicht miteinander verbunden sind (z.B. H1 und O2), auf 2.5-2.7 Å an. Trotzdem ist in keinem der Fälle ist eine Rotation eines Hydroxyl-Ions hin zu einem weiteren Sauerstoffatom zu beobachten, und auch eine Mulliken Populationsanalyse der elektronischen Struktur von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  gab keinen Hinweis auf Wasserstoffbrückenbindungen die durch Druck induziert wurden.

Zusätzlich wurden die O-H-Streckfrequenzen, die den oben genannten Bindungen ent-

Tabelle 3.3: Bindungslängen und -populationen von O-H- und Wasserstoffbrückenbindungen in  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> bei 20 GPa. Die O-H Streckfrequenzen wurden mit der Regressionsfunktion  $\nu = 3680 - 4.11 \cdot 10^5 \cdot \exp(-d_{O\cdots H}/0.2683)$  von Libowitzky [1999] berechnet.

	O1-H1 $\cdots$ O4	O2-H2 $\cdots$ O3	O3-H3 $\cdots$ O1	O4-H4 $\cdots$ O2
O-H Population [e]	0.41	0.38	0.51	0.44
O-H Länge [Å]	1.0083	1.0201	1.0024	0.9972
H $\cdots$ O Länge [Å]	1.6258	1.5471	1.6482	1.6650
H $\cdots$ O Population [e]	0.15	0.19	0.13	0.10
O-H $\cdots$ O Länge [Å]	2.597	2.555	2.650	2.637
O-H $\cdots$ O Winkel [°]	160.24	168.49	178.03	163.72
$\nu$ [cm <sup>-1</sup> ]	2720	2393	2797	2851

sprechen, mit Hilfe von Regressionsfunktionen von Libowitzky [1999] berechnet. Naturgemäß ist der berechnete Wert für die O2-H2 Streckfrequenz am geringsten, da das H2 Atom wegen der starken H2 $\cdots$ O3 Brücke relativ weit von O2 entfernt ist (Tab. 3.2, 3.3). Allgemein sind die berechneten Streckfrequenzen im Vergleich zu jenen von Brucit und Portlandit etwas niedriger, was zu erwarten war, da Wasserstoffbrückenbindungen in Brucit und Portlandit wie in der Literatur beschrieben entweder sehr schwach oder nicht vorhanden sind. An  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> wurden nach Wissen der Autorin bisher noch keine spektroskopischen Messungen durchgeführt, sodass ein Vergleich zu experimentellen Daten nicht möglich ist.

### 3.2.3.3 Elastische Eigenschaften

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, wurden in den Hochdruckexperimenten zu  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> bereits ab 4.9 GPa Hinweise auf eine Phasentransformation erhalten [Friedrich et al., 2002]. Um nur die Daten unterhalb des Phasenübergangs zu berücksichtigen, wurden daher lediglich die gemessenen Volumina bis zu 3.3 GPa für eine Anpassung der EOS verwendet, was eine Beschränkung auf vier Datenpunkte bedeutete [Friedrich et al., 2002]. Daraus ergab sich ein  $B$  von 40(1) GPa, wobei  $B'$  auf 6 fixiert wurde [Friedrich et al., 2002]. Da der Phasenübergang in den hier durchgeführten Rechnungen nicht berücksichtigt wurde, ist es legitim, eine EOS an alle berechneten Volumina (also bis 20 GPa) anzupassen, um somit einen genaueren Wert zu erhalten. Die daraus erhaltenen Werte  $B = 40.7(1.5)$  GPa und  $B' = 4.9$  (Abb. 3.8) belegen allerdings die experimentellen Ergebnisse.

Der Kompressionsmodul von etwa 40 GPa weist darauf hin, dass  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> ebenso wie die anderen Alkalimetallhydroxyde eine relativ weiche Substanz ist. Weiters ist das Kom-

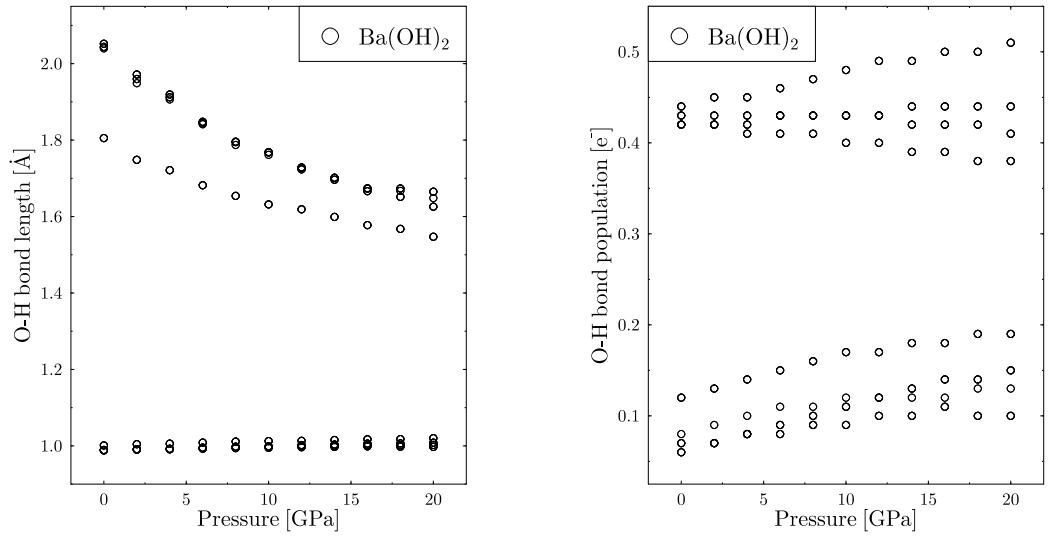


Abbildung 3.7: Änderung der O-H- und Wasserstoffbrückenbindungsängen (links) sowie deren Bindungspopulationen (rechts) in Abhängigkeit vom Druck. Die drei schwachen, längeren Wasserstoffbrückenbindungen zeigen eine sehr starke Kontraktion, während die starke, kürzere  $\text{H}_2 \cdots \text{O}_3$  Wasserstoffbrückenbindung vergleichsweise langsam schrumpft. Die O-H Abstände werden mit stärker werdenden Wasserstoffbrückenbindungen größer.

pressionsverhalten bis zu einem Druck von 10 GPa nahezu isotrop, wobei - anders als in Brucit und Portlandit - die auf die Ba-Schichten normal stehende  $c$ -Achse am wenigsten kompressibel ist (Abb. 3.9). Bei höheren Drücken wird das Kompressionsverhalten signifikant anisotrop, wobei nun die  $c$ -Achse die höchste Kompressibilität aufweist (Abb. 3.9). Diese Änderung des Kompressionsverhaltens ab ca. 10 GPa könnte zusammen mit einer beobachteten Änderung im Kontraktionsverhalten von  $\text{Ba}_2\text{O}_3$ , die ebenfalls ab ca. 10 GPa auftritt (Abb. 3.5), ein Hinweis auf einen Phasenübergang in diesem Druckbereich sein. Auch Friedrich et al. [2002] berichteten von Hinweisen auf eine mögliche Phasenumwandlung bei 9.2-10 GPa, allerdings bereits von  $\beta_2\text{-Ba}(\text{OH})_2$  zu  $\beta_3\text{-Ba}(\text{OH})_2$ .

Für  $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$  wurden auch die elastischen Konstanten berechnet (Tab. 3.4), die nach dem Wissensstand der Autorin bisher noch nicht experimentell ermittelt wurden. Aus den elastischen Konstanten erhält man  $B = 48.1(4)$  GPa, was im Vergleich zum Ergebnis der EOS einen Unterschied von 20% darstellt. Allerdings ist zu bedenken, dass der absolute

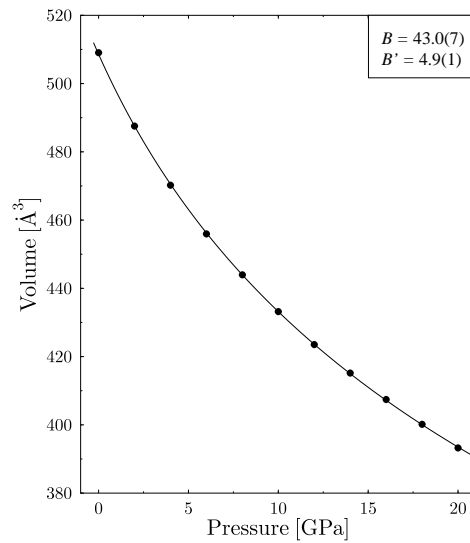


Abbildung 3.8: EOS von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. Der Kompressionsmodul von 40.7 GPa weist darauf hin, dass die Struktur von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> relativ weich ist.

Tabelle 3.4: Berechnete elastische Konstanten von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. Aus ihnen ergibt sich ein Kompressionsmodul von B=48.08(41) GPa

$c_{ij}$	DFT-GGA	$c_{ij}$	DFT-GGA
$c_{11}$	78.6(1.0)	$c_{12}$	27.9(9)
$c_{22}$	78.7(6)	$c_{13}$	34.7(5)
$c_{33}$	93.8(5)	$c_{15}$	1.2(2.1)
$c_{44}$	28.4(1)	$c_{23}$	31.3(5)
$c_{55}$	26.9(2.0)	$c_{25}$	0.3(2.9)
$c_{66}$	24.0(3)	$c_{35}$	4.8(1.9)
		$c_{46}$	-0.5(3)

Unterschied lediglich 8(4) GPa beträgt, was in Anbetracht der Komplexität der Berechnung der elastischen Konstanten im Rahmen der zu erwarteten Genauigkeit liegt.

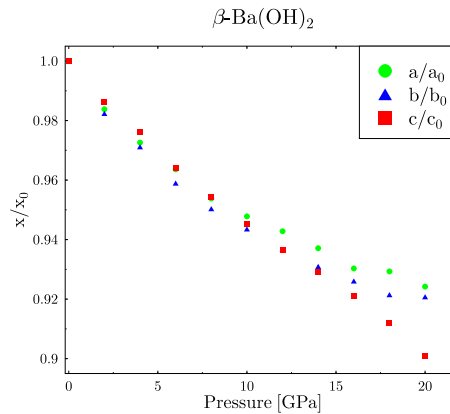


Abbildung 3.9: Kompressionsverhalten von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. Bis zu 10 GPa ist das Kompressionsverhalten nahezu isotrop, wobei die c-Achse die geringste Kompressibilität aufweist. Bei höheren Drücken wird das Kompressionsverhalten signifikant anisotrop, wobei dann die höchste Kompressibilität in c-Richtung auftritt.

### 3.2.4 Zusammenfassung

Das druckabhängige Verhalten der Strukturparameter und Bindungseigenschaften von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> wurde bis zu einem Druck von 20 GPa untersucht. Innerhalb dieses Druckbereichs werden keine zusätzlichen Wasserstoffbrücken induziert, während die Koordinationszahlen der Atome Ba1 und Ba2 von [8] auf [9] bzw. von [7+1] auf [8] steigen. Weiters wurden die elastischen Konstanten von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> berechnet. Der daraus erhaltene Kompressionsmodul ( $B = 48.1(4)$  GPa) unterscheidet sich etwas von dem, der an eine EOS angepaßt wurde ( $B = 40.7(1.5)$  GPa), liegt aber noch im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit (Kap. 4.2.3.3).

## 3.3 Bindungseigenschaften - Borate

### 3.3.1 Einleitung: Boratkristalle als SHG Materialien

#### 3.3.1.1 Kurze Einführung in die nicht-lineare Optik - SHG

In diesem Kapitel sollen kurz ein paar grundlegende Prinzipien der nichtlinearen Optik diskutiert werden. Für eine ausführlichere Darstellung sei der Leser auf spezielle Literatur über nicht-lineare Optik, z.B. Bloembergen [1965], bzw. auf allgemeine Einführungen über

(hauptsächlich lineare) Kristalloptik in Kristallphysikbüchern [Haussühl, 1983, Nye, 1990] verwiesen.

Lineare optische Eigenschaften eines Kristalles beruhen auf dem Zusammenhang zwischen der elektrischen Verschiebung  $\mathbf{D}$  und der elektrischen Feldstärke  $\mathbf{E}$  gemäß

$$\mathbf{D}_i = \epsilon_{ij} \mathbf{E}_j \quad (3.1)$$

Reagiert hingegen ein nicht-lineares dielektrisches Medium auf ein oszillierendes elektrisches Feld, kommt es zu Effekten höherer Ordnung. Ist die Frequenz des oszillierenden Feldes, dem die Kristallstruktur bzw. deren Elektronenverteilung ausgesetzt ist, niedrig, so bewirkt die induzierte Oszillation von Ladungen in der Struktur, dass ein elektromagnetisches Feld abgestrahlt wird, das die gleiche Frequenz wie die angewandte Feldoszillation hat. Erreicht die Frequenz der harmonische Oszillation allerdings einen bestimmten Mindestwert, dann entstehen neben den zu jeder Ausbreitungsrichtung gehörenden festgelegten Schwingungsrichtungen des  $\mathbf{D}$ -Vektors zusätzliche elektrischen Verschiebungen, d.h. Polarisationen. Diese wiederum erzeugen bei ihrem Weg durch den Kristall sekundäre Wellen, die sich in Schwingungsrichtung, Ausbreitungsrichtung und Frequenz von den primären Wellen unterscheiden. Die induzierte dielektrische Polarisation  $\mathbf{P}$  ist abhängig vom eingestrahnten elektrischen Feld  $\mathbf{E}$  und kann durch eine Serie von Potenzen von  $\mathbf{E}$  ausgedrückt werden, wie es in Gleichung 3.2 dargestellt ist. Hier stellt  $\chi^{(1)}$  die lineare dielektrische Suszeptibilität dar, wie sie aus der linearen Optik bekannt ist, und  $\chi^{(2)}$ ,  $\chi^{(3)}$ , etc. entsprechend die nicht-linearen dielektrischen Suszeptibilitäten der zweiten, dritten, etc. Ordnung.

$$\mathbf{P}(E) = \epsilon_0(\chi^{(1)}\mathbf{E} + \chi^{(2)}\mathbf{E}^2 + \chi^{(3)}\mathbf{E}^3 + \dots) \quad (3.2)$$

Der quadratische Anteil besteht dabei aus Teilwellen, die fest mit der Grundwelle verknüpft sind und die doppelte Frequenz der Grundwelle besitzen. Dieser Effekt wird als Frequenzverdopplung (englisch: SHG bzw. Second Harmonic Generation) bezeichnet. Ein für die praktische Frequenzverdopplung von Laserstrahlen wichtiger Fall liegt vor, wenn die Grundwelle und die frequenzverdoppelte Oberwelle dieselbe Ausbreitungsgeschwindigkeit nach Richtung und Betrag besitzen. In diesem Fall kommt es zwischen Grund- und Oberwelle zu voller konstruktiver Interferenz, sodass die Intensität der Oberwelle um viele Zehnerpotenzen anschwillt. Dieser Prozeß wird als 'Phasenanpassung' bezeichnet. Mögliche Richtungen der Phasenanpassung erhält man aus dem Schnitt der Indexflächen (Im Unterschied zur Indikatrix ist die Indexfläche eine zweischalige zentrosymmetrische Fläche, die so zu konstruieren ist, dass die Längen der Radiusvektoren gleich den Brechwerten der betreffenden Ausbreitungsrichtung sind [Haussühl, 1983]) für die beiden Frequenzen  $\omega$  und  $2\omega$ . Ein vom Mittelpunkt der Indexflächen zu einem Schnittpunkt führender Vektor zeigt

eine mögliche Phasenanpassungsrichtung an. Die zugehörigen Schwingungsrichtungen sind bei normaler Dispersion verschieden. Nur eine ganz bestimmte Anisotropie der Brechwerte läßt überhaupt einen Schnitt der Indexflächen zu. In kubischen Kristallen gibt es wegen der fehlenden Anisotropie überhaupt keine normale Phasenanpassung. Allerdings ist im Falle anomaler Dispersion in einem eng begrenzten Frequenzgebiet eine Phasenanpassung denkbar. In optisch einachsigen Kristallen stehen die Schwingungsrichtungen von Grundwelle und Oberwelle im Falle der Phasenanpassung aufeinander senkrecht. Zweiachsige Kristalle bieten wegen der breiteren Variation der Anisotropie eine größere Wahrscheinlichkeit für die Existenz von Phasenanpassungsrichtungen. In Abb. 3.10 ist als Beispiel ein Schnitt der Indexflächen eines optisch einachsigen negativen Kristalls dargestellt.

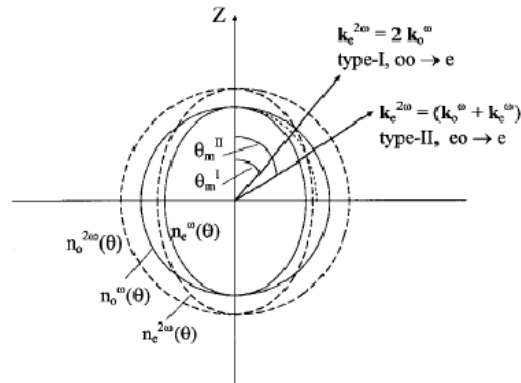


Abbildung 3.10: Phasenanpassung am Beispiel eines einachsigen Kristalls. Dabei stellen die durchgezogenen Linien die Indexflächen für die Grundwelle mit der Frequenz  $\omega$  und die gestrichelten Linien die Indexfläche für die Oberwelle mit der Frequenz  $2\omega$  dar. Die kurze gepunktete Linie beschreibt  $(n_o^\omega + n_e^\omega)/2$ . Dabei bezeichnen die Suffixe 'o' und 'e' den ordentlichen bzw. außerordentlichen Strahl. Die  $\theta_m$  indizieren die Phasenanpassungswinkel. Die Abbildung wurde aus Becker [1998] übernommen.

Leider sind nicht alle Materialien für die nicht-lineare Optik (NLO) verwendbar. Nicht-lineare Suszeptibilitäten der zweiten Ordnung treten nur in Kristallen ohne Symmetriezentrum auf. Im Fall der SHG wird in der Literatur üblicherweise ein SHG Tensor  $d_{ijk}$  verwendet, der als  $d_{ijk} = \chi_{ijk}/2$  definiert ist. Es sollte erwähnt werden, dass die Generierung einer dritten Oberwelle, von der manchmal in der Literatur berichtet wird, üblicherweise durch Addieren der Grundwelle und deren 2. Oberwelle erfolgt, da dies viel effizienter ist als der Prozess dritter Ordnung.

### 3.3.1.2 Boratkristalle als NLO Materialien

NLO Materialien werden benötigt, um Geräte zu konstruieren, mit deren Hilfe man den Frequenzbereich, den man mit herkömmlichen Laserquellen erhalten kann, durch effektive Frequenzumwandlungsprozesse erweitert. In dem engen Sinn, in dem der Begriff hier verwendet werden soll, werden NLO Materialien zur Summenfrequenzgenerierung benutzt, die durch die nicht-lineare Suszeptibilität zweiter Ordnung,  $\chi^{(2)}$ , beschrieben wird. Effiziente Frequenzumwandlung ist allerdings nicht nur von der Feldstärke und den Frequenzen der einfallenden Strahlen abhängig. Folgende Eigenschaften zeichnen einen guten NLO Kristall aus [Becker, 2000]: 1) Wie im vorhergehenden Kapitel beschrieben, dürfen die Kristalle kein Inversionszentrum besitzen, da ansonsten  $\chi^{(2)}$  gleich null wird. 2) Die NLO Koeffizienten  $d_{ijk}$  des Kristalls sollten relativ groß sein, und, um effiziente Frequenzumwandlung durchführen zu können, sollte er 3) eine moderate Doppelbrechung aufweisen, die notwendig ist, um die Phasenanpassung zwischen der Grundwelle und der generierten Welle zu ermöglichen. 4) benötigt der Kristall einen grossen Lichtdurchlässigkeitsbereich, der sowohl die Grundwellen als auch die generierten Wellen beinhaltet. Für die praktische Anwendbarkeit muß der Kristall 5) eine hohe chemische und mechanische Stabilität und ebenso eine hohe Laserschädigungsschwelle (die höchste Energie, bei der das Material benutzt werden kann, ohne Schaden zu nehmen) aufweisen. Schließlich sollte er 6) einfach zu züchten sein und einer isostrukturellen Serie von Verbindungen angehören, bei der die optischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung abhängen. Dies erlaubt - durch die Herstellung von Mischkristallen - ein genaues Anpassen der NLO Eigenschaften des Kristalles an die jeweiligen technischen Anforderungen.

Kein Kristall kann all diese Bedingungen gleichzeitig erfüllen, da die Optimierung einer Eigenschaft, z.B. grosse  $d_{ijk}$  Koeffizienten, einer anderen Eigenschaft, in diesem Fall der moderaten Doppelbrechung, durch deren physikalische Abhängigkeit voneinander entgegenwirkt. Aber da die verschiedenen optischen Frequenzen, die heutzutage verwendet werden, auch verschiedene Ansprüche an die NLO Materialien stellen, geht die Tendenz dahin, neue Materialien mit entsprechend guten Eigenschaften für die Lösung der jeweiligen speziellen Probleme zu schaffen. Dafür allerdings benötigt man erstens fundamentale Kenntnisse über die Beziehung zwischen Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften eines Kristalles, und zweitens eine chemische Substanzgruppe, bei der azentrische Strukturen relativ häufig auftreten.

In der Absicht, systematisch neue SHG Materialien herstellen zu können, versuchten viele Forschungsgruppen, eine Verbindung zwischen den Kristallstrukturen und deren optischen Eigenschaften zu finden. In den 1970er Jahren fanden mehrere Gruppen [Davydov et al., 1970, Chemla et al., 1975, Oudar und Chemla, 1975, Oudar und Le Person, 1975],



dass nicht-lineare Suszeptibilitäten von Kristallen eher aus strukturellen Grundbaueinheiten mit delokalisierten Valenzelektron-Orbitalen entstehen, die zu mehr als zwei Atomen gehören, als von solchen, die um zwei Atome lokalisiert sind, die durch eine  $\sigma$ -Bindung verbunden sind. Der erste große Durchbruch gelang schließlich der Gruppe um Chen [Chen, 1979, Chen und Liu, 1986, Chen et al., 1989] mit der 'anionic group theory' (AGT), die auf folgenden zwei fundamentalen Annahmen beruht: 1) Die anionischen Gruppen in einem Kristall sind hauptverantwortlich für die NLO Eigenschaften und der beobachtete NLO Suszeptibilitätstensor eines Kristalles ist die geometrische Überlagerung der mikroskopischen NLO Suszeptibilitäten der anionischen Gruppen. Beiträge von hoch koordinierten, nahezu kugelförmigen Kationen werden als vernachlässigbar angesehen. 2) Die mikroskopischen Suszeptibilitäten zweiter Ordnung können aus den lokalisierten molekularen Orbitalen der Gruppe berechnet werden - z.B. durch die Approximationsmethoden, die in der Quantenchemie benutzt werden. Daher sollte es möglich sein, bestimmte strukturelle Einheiten von existierenden anorganischen Substanzen auszuwählen, um neue Substanzen herzustellen, die optimale Eigenschaften besitzen.

Eine beliebte Substanzgruppe für NLO Materialien bildet die grosse Familie der Borate, da die extrem grosse Vielfalt der Boratkristallchemie die Kreation sehr verschiedener Strukturtypen erlaubt. Desweiteren sind unter allen bisher bekannten Boratstrukturen 36% nicht zentrosymmetrisch, während von allen bekannten anorganischen Kristallstrukturen nur 15% nicht zentrosymmetrisch sind [Becker, 1998]. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Boratkristall azentrisch ist, mehr als doppelt so hoch als für einen beliebigen anorganischen Kristall.

[Chen, 1997] entwickelte erstmals ein computergestütztes System, um neue NLO Materialien zu kreieren. Dieses beruht auf einer Kombination der Prinzipien der AGT, Analyse der Ladungsdichteverteilung und Berechnung der Energiebänder, und ermöglicht es, neue Materialien mit vorhersehbaren  $d_{ijk}$  Koeffizienten, Doppelbrechungen und Absorptionskanten zu entwickeln. Die Verlässlichkeit dieser Methode zeigt sich darin, dass ständig neue NLO Borat Materialien entdeckt werden, wie z.B. die hier untersuchten  $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{Be}_2\text{O}_7$  und  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ . Allerdings sollte darauf hingewiesen werden, dass die anionischen Boratgruppen, vor allem das  $\text{BO}_3$ , im allgemeinen nicht die idealisierte hohe Symmetrie aufweisen, die in den theoretischen Annäherungen angenommen wird [Zobetz, 1982]. Desweiteren konnten kurz darauf lineare [Li et al., 1998] und nicht-lineare [Lin et al., 1999, 2000] optische Eigenschaften von bekannten Kristallstrukturen mit quantenmechanischen Methoden errechnet werden.

Trotz all dieser Fortschritte hat man bisher noch keine Methode gefunden, um verlässlich vorhersagen zu können, ob ein Kristall ein Inversionszentrum besitzt oder nicht. Daher gibt es viele Veröffentlichungen, die sich mit der Klassifizierung, Systematisierung und Analyse

der Boratstrukturen beschäftigen. Beispiele hierfür sind etwa die systematische Gruppierung der Boratstrukturen nach deren anionischen Baueinheiten, den 'fundamental building blocks, FBBs' [Heller, 1986, Burns, 1995, Burns et al., 1995, Hawthorne et al., 1996, Grice et al., 1999], auf die weiter unten noch näher eingegangen werden soll und die z.B. die Basis der Studien von Becker [2001] bilden. Desweiteren sollen als Beispiele die Entwicklung von Regeln, nach denen die Berechnung der Anzahl an  $\text{BO}_3$  und  $\text{BO}_4$  Gruppen in einer Struktur anhand ihrer Stöchiometrie möglich ist [Parthé, 2002, 2004], und das Anwenden von selbst-lernenden neuronalen Netzwerken auf die Familie der Borate [Barber und Becker, 2002] genannt werden.

Die für Borate charakteristischen kristallchemischen Eigenschaften wurden von Becker [2001] folgendermaßen zusammengefaßt:

- In Boratkristallen kann das Bor sowohl drei- als auch vierfach von Sauerstoffatomen oder Hydroxylgruppen koordiniert sein. Da in dieser Arbeit keine Borate mit Hydroxylgruppen berücksichtigt werden, werden die entsprechenden strukturellen Baueinheiten vereinfacht als  $\text{BO}_3$  und  $\text{BO}_4$  bezeichnet.
- Die  $\text{BO}_3$  und  $\text{BO}_4$  Baueinheiten können nur über gemeinsame Ecken, nicht aber über gemeinsame Kanten oder Flächen verknüpft sein, um starre anionische Boratgruppen zu bilden. Diese Gruppen stellen die anionischen 'Elementareinheiten' der Kristallstruktur dar und werden im folgenden als fundamentale Baueinheiten (FBBs) bezeichnet.
- Die FBBs können komplexe Borat-Polyanionen bilden, wie z.B. Ketten, Schichten oder Gerüste.
- Neben (komplexen) Boratanionen können auch andere Anionen vorhanden sein, wie etwa zusätzliche Sauerstoffe (Bildung von Oxoboraten), Halogenanionen oder anionische Gruppen wie  $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$  oder  $\text{CO}_3$ .

Eine übersichtliche Zusammenstellung von FBBs von Boraten kann in Heller [1986] oder Hawthorne et al. [1996] gefunden werden. In der Arbeit von Hawthorne et al. [1996] ist außerdem eine statistische Analyse des Auftretens von Borat-FBBs zu finden, in der 80 verschiedene Boratstrukturen (ausschließlich Minerale) berücksichtigt wurden. Die darin eingeführte Symbolik zur Beschreibung von FBBs wird hier in der modifizierten Form von Becker [2001] verwendet. Kurz zusammengefaßt, gelten für diese Symbolik folgende Regeln:

- Die allgemeine Form ist A:B. Dabei enthält A die Anzahl an  $\text{BO}_3$  Gruppen (symbolisiert durch 'D') und  $\text{BO}_4$  Tetraedern ('T'), aus denen der jeweilige FBB zusammengesetzt ist, während B beschreibt, in welcher Form die Ds und Ts miteinander verknüpft sind.

- Die zu Ringen verknüpften Boratgruppen werden von den Symbolen  $<$  und  $>$  umgeben. Wenn Boratpolyeder zu zwei Ringen gehören, wird die Anzahl der zu beiden Ringen gehörenden Polyeder durch die Anzahl an Verbindungsstrichen zwischen den Ringsymbolen angezeigt ( $-$ ,  $=$ ,  $\equiv$ )

Sowohl die Untersuchungen von Hawthorne et al. [1996] als auch eine an über 460 verschiedenen Boraten durchgeführte statistische Analyse von Becker [2001] ergaben, dass es sehr dominante FBBs gibt: Nach Becker [2001] beinhalten 51% der untersuchten Strukturen isolierte  $\text{BO}_3$  Baueinheiten (1D:1D), gefolgt von  $\text{B}_2\text{O}_5$ - (2D:2D, 8%) und  $\text{B}_5\text{O}_{10}$  Gruppen (2D3T:<D2T>-<D2T>, 6%). Hawthorne et al. [1996] hingegen ordneten die FBBs nach ihrer Dimensionalität: Am häufigsten finden sich isolierte  $\text{BO}_3$  oder  $\text{BO}_4$  Gruppen (52%), gefolgt von zweidimensionalen unendlichen Schichten (15%), dreidimensionalen unendlichen Gerüsten (12%), endlichen Gruppen bzw. Ringen (12%) und schließlich eindimensionalen unendlichen Ketten (9%).

Favorisierte strukturelle Einheiten bezüglich grosser linearer Suszeptibilitäten sind z.B.  $\text{BO}_3$  Gruppen, die delokalisierte  $\pi$  Bindungen normal zur  $\text{BO}_3$ -Ebene aufweisen, und stark kovalent gebundene Systeme mit einer großen Bindungspolarisierbarkeit, wie z.B.  $\text{TiO}_6$  oder  $\text{NbO}_6$  [Becker, 1998]. Neben den mikroskopischen nicht-linearen Suszeptibilitäten der NLO aktiven strukturellen Einheiten beeinflussen auch die Orientierung dieser Einheiten innerhalb der Elementarzelle und deren Anzahl pro Elementarvolumen die NLO Eigenschaften des Kristalls. So sollen nach der AGT z.B. eine große Anzahl FBBs pro Einheitsvolumen zusammen mit einer parallelen Anordnung und einer idealen Orientierung der Gruppen in der Elementarzelle grosse NL Suszeptibilitäten im Kristall produzieren. Nach [Becker, 1998] kann das Verhältnis zwischen den makroskopischen SHG Koeffizienten  $d_{ijk}$  und den mikroskopischen NL Suszeptibilitäten  $\chi_{lmn}$  nach Gleichung 3.3 ausgedrückt werden:

$$d_{ijk} = \frac{f_i f_j f_k}{V} \sum_{lmn} \chi_{lmn} R_{il} R_{jm} R_{kn}. \quad (3.3)$$

Hier stellen die  $R$  Werte die Richtungskosinusse dar und es gilt:

$$f_i = (n_i^2 + 2)/3. \quad (3.4)$$

In dieser Arbeit soll zur Analyse von Boraten von einem kristallchemischen Standpunkt aus beigetragen und eine umfangreiche Populationsanalyse der B-O Bindungen mehrerer optisch aktiver und nicht-aktiver Borate präsentiert werden. Weiters sollen die elastischen Eigenschaften von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  charakterisiert werden, da es das kommerziell erfolgreichste Borat ist. Obwohl diese äußerst relevant für den praktischen Einsatz eines Materials sind, wurden

bis heute erst zwei Arbeiten [Wang et al., 1995, Guo et al., 1995] über die elastischen Konstanten von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  veröffentlicht, wobei deren Ergebnisse sich teilweise deutlich voneinander unterscheiden (Tab. 3.6).

Folgende Borat-Strukturen sollen hier untersucht werden:

- $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  (BBO): Mit der Entdeckung der Tieftemperaturphase des  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  [Liebertz und Stähr, 1983, Fröhlich, 1984] als NLO Material [Chen, 1985] begann die intensive Suche nach weiteren verwendbaren Boraten als NLO Materialien. Die Tieftemperaturphase ist im Gegensatz zu der Hochtemperatur-Form [Mighell et al., 1965] nicht zentrosymmetrisch (Raumgruppe  $R3c$ ). In BBO sind die  $\text{BO}_3$  Gruppen zu ebenen  $\text{B}_3\text{O}_6$  Ringen kondensiert, wobei die Ebenen exakt normal auf die polare dreizählige Achse stehen. Durch diese schichtförmige Anordnung ist die Doppelbrechung zwar relativ hoch, dafür weist das BBO jedoch hohe SHG Koeffizienten und einen vergleichsweise kurzen UV-cut-off auf. Weiters sind die Ringgruppen etwas um die dreizählige Achse rotiert, sodass die freien B-O Bindungen zu den Spiegelebenen einen Winkel von entweder  $9^\circ$  oder  $20^\circ$  einnehmen (Abb. 3.11). Dadurch wird der der NL Koeffizient  $d_{22}$ , der bei perfekter Anordnung der Ringe wahrscheinlich möglich wäre, etwas reduziert [Becker, 1998]. Einer der Hauptnachteile von BBO ist, dass es aus dem Schmelzfluß gezüchtet werden muss. Schmelzflußtechniken benötigen im allgemeinen längere Wachstumsperioden, liefern im Vergleich zur Czochralsky-Methode eine kleinere Menge an kristallisiertem Material pro Einheitsvolumen des Schmelztiegels von der stöchiometrischen Schmelze, und haben das Risiko flüssiger Einschlüsse. Dennoch ist das BBO auch heute noch zusammen mit  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  das am häufigsten verwendete Borat mit NLO Eigenschaften.
- $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{Be}_2\text{O}_7$  (SBBO) und  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  (KABO): Eine ähnliche Situation wie beim BBO ist in SBBO zu beobachten, wobei hier die  $\text{BO}_3$  Gruppen durch  $\text{BeO}_4$  Tetraeder zu Schichten verbunden sind [Becker, 1998]. Diese sind in co-planarer Orientierung entlang  $[001]$  angeordnet und gegen die polare zweizählige Achse um einen Winkel von ca  $24^\circ$  gedreht (Abb. 3.12). SBBO ist hexagonal (RG  $P\bar{6}c2$ ) und weist eine hohe Anzahl isolierter  $\text{BO}_3$  Gruppen pro Einheitsvolumen auf [Chen et al., 1995]. Kristalle, in denen die  $\text{BO}_3$  Gruppen parallel zueinander angeordnet sind, haben - wie schon beim BBO erwähnt - normalerweise eine hohe Doppelbrechung (was eine hohe Empfindlichkeit der Phasenanpassung gegenüber dem Winkel bedeutet), haben gute bis exzellente Spaltbarkeit parallel zu den  $\text{BO}_3$  Gruppen und sind aufgrund des mehr oder weniger stark ausgeprägten Schichtverhaltens oft schwer in großen und reinen Exemplaren zu züchten. Um diese Effekte zu reduzieren, wurden dem SBBO ähnliche Kristalle ge-

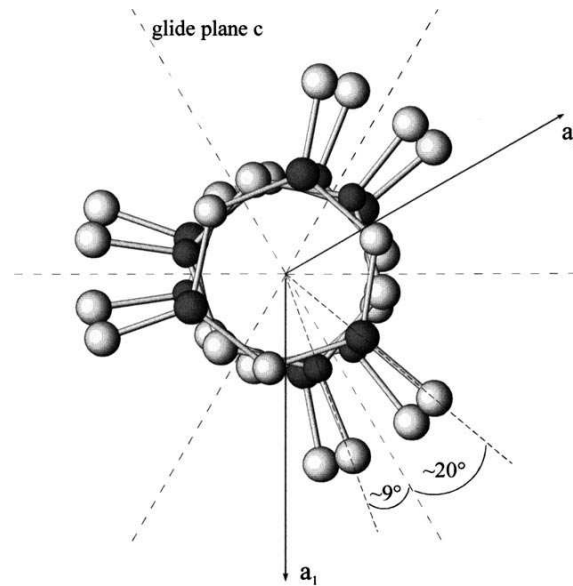


Abbildung 3.11: In BBO sind die  $B_3O_6$  Ringe etwas um die dreizählige Achse rotiert, sodass die freien B-O Bindungen zu den Spiegelebenen einen Winkel von entweder  $9^\circ$  oder  $20^\circ$  einnehmen. Die Abbildung wurde aus [Becker, 1998] übernommen.

züchtet, wie z.B. das KABO [Hu et al., 1998, 1999], in dem die  $BO_3$ - $AlO_4$  Schichten durch mitsammen verknüpfte Al-Tetraeder miteinander verbunden sind. Das KABO ist trigonal (Raumgruppe  $P32$ ) und weist ebenfalls eine relativ hohe Anzahl isolierter  $BO_3$  Gruppen pro Einheitsvolumen auf. Sowohl das SBBO als auch das KABO werden allerdings wiederum mit der Schmelzflußmethode gezüchtet.

- $LiB_3O_5$  (LBO): LBO wurde kurz nach BBO als nicht-lineares optisches Material entdeckt [Lin et al., 1990] und ist bis heute das kommerziell erfolgreichste Borat in der NLO. Die Kristallstruktur wurde bereits 1926 beschrieben [Mazzetti und De Carli, 1926] und kristallisiert in der Raumgruppe  $Pna2_1$  [Radaev et al., 1992]. Hier bestehen die anionischen Gruppen aus einer Kombination von  $BO_3$  und  $BO_4$  Gruppen, die zu einem Gerüst zusammengesetzt sind. Die Boratringe, die dabei entstehen, sind um die  $c$ -Achse angeordnet und um einen Winkel von etwa  $45^\circ$  gekippt. Wie von Becker [1998] und Chen et al. [1989] diskutiert, sind diese Gruppen ideale Basiseinheiten in Bezug auf Absorptionskante, SHG Koeffizient sowie Laserschädigungsschwelle. Wie auch in den oben genannten Strukturen ist der Hauptnachteil des LBO, dass es aus dem Schmelzfluß gezüchtet werden muss. Gerade bei LBO ist spezielle Vorsicht beim Kühlen der Kristalle geboten, da es sehr empfindlich gegenüber thermischen Inhomogenitäten ist

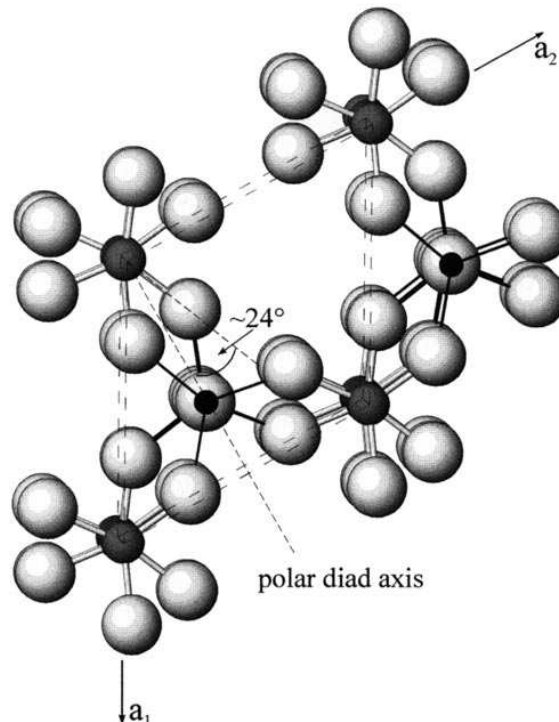


Abbildung 3.12: In SBBO sind die Ringgruppen gegen die polare zweizählige Achse um einen Winkel von ca  $24^\circ$  gedreht. Die Abbildung wurde aus [Becker, 1998] übernommen.

und aufgrund interner Spannungen sehr leicht springt.

- $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (LBO7): LBO7 tritt als kongruente Schmelzphase im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$  (zu dem auch LBO gehört) auf, kristallisiert in der Raumgruppe  $I4_1cd$  [Krogh-Moe, 1962, Radaev et al., 1989] und hat den Vorteil, dass es mit der Czochralski Methode gezüchtet werden kann. Auch hier bilden die anionischen Gruppen ein Gerüst aus  $\text{BO}_3$  und  $\text{BO}_4$  Einheiten, und zeigen ähnlich positive Eigenschaften wie beim LBO. Andererseits ist aufgrund der Doppelbrechung von 0.03-0.05 kein Generieren einer Strahlung im kurzwelligen UV Bereich möglich.
- $\text{Li}_3\text{BO}_3$  (LBO3, Stewner [1971]) und  $\text{LiBO}_2$  (LBO2, Kirfel und Will [1983]): Zum Vergleich sollen hier auch zwei Lithiumborate untersucht werden, die aufgrund ihrer Inversionssymmetrie nicht als NLO Material geeignet sind. LBO3 kristallisiert in der RG  $P2_1/c$  und weist ebenso wie SBBO und KABO isolierte  $\text{BO}_3$  Gruppen auf, die hier allerdings nicht parallel zueinander angeordnet sind. LBO2 hingegen besitzt als einziges der untersuchten Materialien unendliche parallele Ketten aus verknüpften  $\text{BO}_3$

Gruppen.

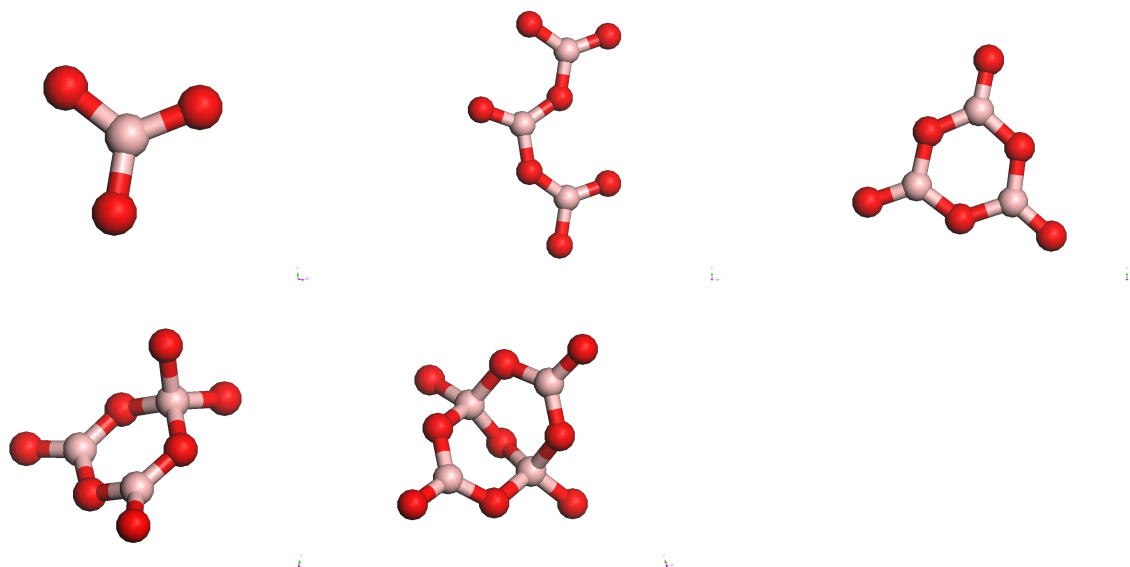


Abbildung 3.13: Innerhalb der untersuchten Strukturen konnten folgende  $B_xO_y$  Baueinheiten unterschieden werden (von links oben nach rechts unten): 'Isolierte'  $BO_3$  Gruppen (1D:1D),  $BO_3$  Gruppen, die zu unendlichen Ketten verknüpft sind (2D:2D),  $B_3O_6$  Gruppen, die aus drei  $BO_3$  Gruppen zusammengesetzt sind (3D:<3D>),  $B_3O_7$  Gruppen, die aus zwei  $BO_3$  Gruppen und einem  $BO_4$  Tetraeder bestehen (2D1T:<2D1T>), und  $B_4O_9$  Gruppen, die aus zwei  $BO_3$  Gruppen und zwei  $BO_4$  Tetraedern kombiniert sind (2D2T:<D2T>=<D2T>).

Zusammenfassend können in den hier untersuchten Strukturen folgende FBBs unterschieden werden (mit dem jeweiligen Hawthorne-Symbol Klammern, siehe auch Abb 3.13):

- 'Isolierte'  $BO_3$ -Gruppen finden sich in LBO3, SBBO und KABO, wo sie mit  $LiO_4^-$ ,  $BeO_4^-$  bzw.  $AlO_4^-$ -Tetraedern verknüpft sind (1D:1D).
- $BO_3$ -Gruppen, die zu unendlichen Ketten verknüpft sind, finden sich in LBO2. Die Ketten selbst sind durch  $LiO_4^-$ -Tetraeder verbunden (2D:2D).
- In BBO findet man isolierte  $B_3O_6$ -Gruppen, in denen drei  $BO_3$  Gruppen zu Ringen verknüpft und von Ba Kationen umgeben sind (3D:<3D>).
- $B_3O_7$ -Gruppen, die aus zwei  $BO_3$ -Gruppen und einem  $BO_4$  Tetraeder bestehen, bilden ein dreidimensionales Gerüst in LBO (2D1T:<2D1T>).

- Die nächstgrößere Baueinheit sind  $B_4O_9$ -Gruppen, die aus zwei  $BO_3$ -Gruppen und zwei  $BO_4$ -Tetraeder bestehen und in LBO7 ein dreidimensionales Gerüst bilden ( $2D2T:\langle D2T \rangle = \langle D2T \rangle$ ).

### 3.3.2 Details zur Durchführung der Rechnungen

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket CASTEP (Kap. 2.4.5) durchgeführt, wobei zur Approximation der Austausch- und Korrelationseffekte die PBE Version der GGA herangezogen wurde. Es wurden ultraweiche Pseudopotentiale mit einer Cut-Off-Energie von 340 eV für die ebenen Wellen verwendet, während die Anzahl der  $k$ -Punkte so gewählt wurde, dass diese sich in einem Abstand von weniger als  $0.06 \text{ \AA}^{-1}$  befinden. Die entsprechenden Wellenvektoren wurden nach dem Schema von Monkhorst und Pack [1976] gewählt. Es wurden volle Geometrieoptimierungen durchgeführt, d.h. es wurden alle Strukturparameter relaxiert, die nicht durch die Raumgruppensymmetrie der jeweiligen Strukturen (siehe Tab. 3.5) fixiert waren. Nach der letzten Iteration waren die verbleibenden Kräfte auf die Atome geringer als  $0.02 \text{ eV/\AA}$  und der verbleibende Stress geringer als 0.1 GPa.

Die elastischen Konstanten von LBO wurden nach dem in Kap. 2.4.5.2 beschriebenen Prinzip berechnet, wobei die maximale Amplitude der angelgten Verzerrungen 0.2% der Gitterparameter betrug und 4 Datenpunkte für die lineare Anpassung des Verzerrungs-Spannungs-Verhältnisses generiert wurden.

### 3.3.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 3.3.3.1 Kristallchemie

Ein Überblick über alle berechneten Strukturen ist in Tab. 3.5 gegeben, wo die Ergebnisse mit den experimentellen Daten verglichen werden. Die Übereinstimmung der berechneten Gitterparameter mit den experimentellen Daten liegt im üblichen Rahmen von DFT-GGA Rechnungen (Kap. 2.4.2).

Wie in Kap. 2.4.5.3 beschrieben, können mit Hilfe einer Mulliken Populationsanalyse Aussagen über die Stärke und Art einer Bindung getroffen werden. Eine Analyse aller B-O Bindungen der hier berechneten Kristallstrukturen ergab folgende Trends:

- Für alle untersuchten Borate gilt: je kürzer die B-O Bindungen sind, desto höher ist die Bindungspopulation, BP (Abb. 3.14 links).
- B-O Bindungslängen in planaren  $BO_3$ -Gruppen ( $(B-O)_D$ ) sind mit 1.329-1.416  $\text{\AA}$  immer kürzer als jene in  $BO_4$ -Tetraedern ( $(B-O)_T$ : 1.437-1.516  $\text{\AA}$ ), und mit Ausnahme



Tabelle 3.5: Strukturvergleich der berechneten Borate mit den entsprechenden experimentellen Daten

	Raumgruppe	a [Å]	b [Å]	c [Å]	$\beta$ [°]
K <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> B <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P</i> 32	8.5872	8.5872	8.4626	90
Hu et al. [1999]		8.5580	8.5580	8.4558	90
Differenz		0.34%	0.34%	0.08%	-
Sr <sub>2</sub> B <sub>2</sub> Be <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	<i>P</i> $\bar{6}$ <i>c</i> 2	4.7409	4.7409	15.6238	90
Chen et al. [1995]		4.683	4.683	15.311	90
Differenz		1.24%	1.24%	2.04%	-
Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	3.2678	9.1954	8.3080	101.466
Stewner [1971]		3.265	9.180	8.316	101.05
Differenz		0.09%	0.17%	0.10%	0.41%
LiB <sub>3</sub> O <sub>5</sub>	<i>Pna</i> 2 <sub>1</sub>	8.4923	7.3833	5.2310	90
Radaev et al. [1992]		8.447	7.3789	5.1408	90
Differenz		0.54%	0.06%	1.75%	-
LiBO <sub>2</sub>	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>	5.7492	4.3830	6.5773	113.082
Kirfel und Will [1983]		5.845	4.353	6.454	115.09
Differenz		1.64%	0.67%	1.91%	1.74%
BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	<i>R</i> 3 <i>c</i>	12.5897	12.5897	12.9851	90
Itoh et al. [1990]		12.5316	12.5316	12.7285	90
Differenz		0.46%	0.46%	2.02%	-
Li <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	<i>I</i> 4 <sub>1</sub> <i>cd</i>	9.4834	9.4834	10.5533	90
Krogh-Moe [1962]		9.47	9.47	10.26	90
Differenz		0.14%	0.14%	2.86%	-

der B-O Bindungen in den B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> Ringen von BBO (Abb. 3.13) ist die BP der B-O Bindungen in planaren BO<sub>3</sub>-Gruppen höher als die der B-O Bindungen in BO<sub>4</sub> Tetraedern (Abb. 3.14 rechts).

- Die Längen und Populationen der B-O Bindungen hängen außerdem von den übernächsten Nachbarn (die Sauerstoffe sind dabei die nächsten Nachbarn) der B Atome ab (Abb. 3.15). Betrachtet man Bindungen, in denen B Atome die übernächsten Nachbarn sind (Abb. 3.15 links), gilt: endständige Bindungen ((B-O)<sub>D</sub>–) sind am kürzesten, während die Bindungslänge in folgender Reihenfolge zunimmt: (B-O)<sub>D</sub>-T (B-O Bindung in einer BO<sub>3</sub>-Gruppe, in der das O die BO<sub>3</sub>- mit einer BO<sub>4</sub>-Gruppe verknüpft,

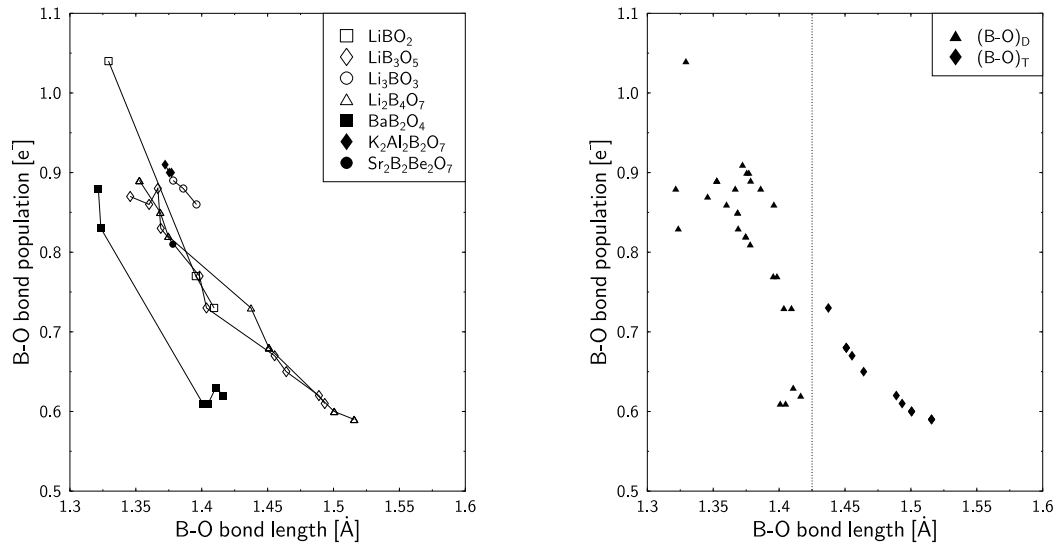


Abbildung 3.14: Links: Abhängigkeit der Bindungspopulation (BP) von der Bindungslänge. Es gilt: je kürzer die B-O Bindungen in den jeweiligen Baueinheiten sind, desto höher ist die BP. Rechts: B-O Bindungslängen in planaren  $\text{BO}_3$ -Gruppen ( $(\text{B-O})_D$ ) sind immer kürzer als jene in  $\text{BO}_4$  Tetraedern ( $(\text{B-O})_T$ ), und mit Ausnahme der B-O Bindungen in den  $\text{B}_3\text{O}_6$  Ringen von BBO ist die BP der B-O Bindungen in planaren  $\text{BO}_3$ -Gruppen höher als die der B-O Bindungen in  $\text{BO}_4$  Tetraedern.

wie es in  $\text{B}_3\text{O}_7^-$  und  $\text{B}_4\text{O}_9$  Gruppen der Fall ist) über  $(\text{B-O})_D$ -D (das O verknüpft zwei  $\text{BO}_3$  Gruppen) und  $(\text{B-O})_T$ -T (das O verknüpft zwei  $\text{BO}_4$ -Gruppen) bis hin zu  $(\text{B-O})_T$ -D (B-O Bindung in einer  $\text{BO}_4$ -Gruppe, in der das O die  $\text{BO}_4^-$  mit einer  $\text{BO}_3$ -Gruppe verknüpft). Trägt man BP gegen Bindungslänge auf, so liegen all diese Bindungen auf einer Kurve (Kurve B in Abb. 3.15 rechts) - mit Ausnahme von B-O Bindungen in BBO, deren BP - wie oben beschrieben - niedriger ist. An dieser Stelle sollte erwähnt werden, dass in der Populationsanalyse zwischen Ba und O eine starke Anti-Bindung zu beobachten ist ( $-0.86 e$ ).

- Für die anderen untersuchten übernächsten Nachbarn als B (Li, Be, Al) gilt: Die BP für  $(\text{B-O})_D$ - $\text{T}_{\text{Li}}$  liegen etwa  $0.05 e$  höher (Kurve A in Abb. 3.15 rechts).  $(\text{B-O})_D$ - $\text{T}_{\text{Al}}$  Populationen liegen ebenfalls auf dieser Kurve, während  $(\text{B-O})_D$ - $\text{T}_{\text{Be}}$  Populationen auf der Kurve B liegen. Das liegt wahrscheinlich daran, dass Li (5.392) und Al (5.986)

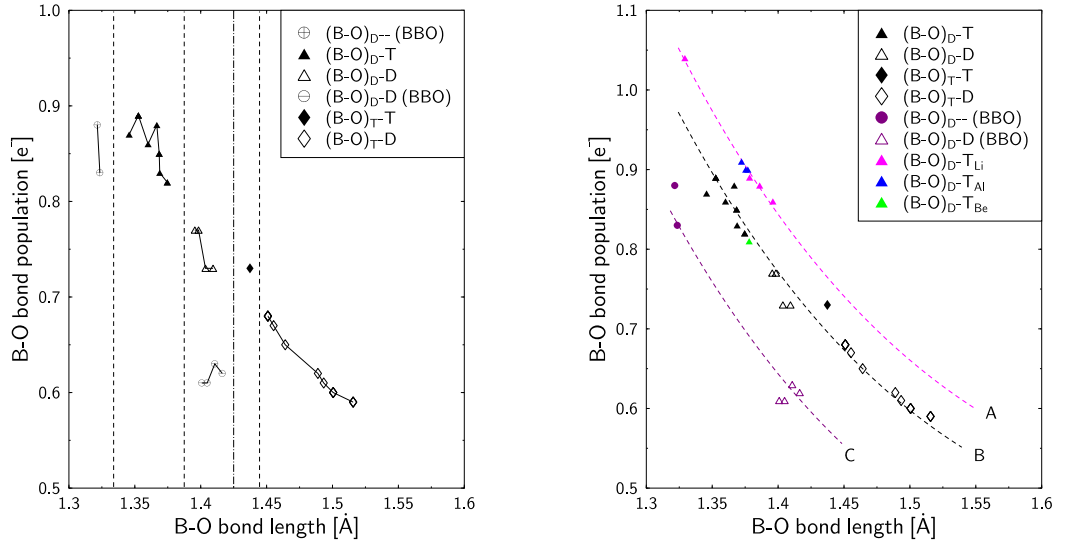


Abbildung 3.15: Links: Trägt man die Bindungspopulationen der B-O Bindungen, deren O an ein zweites B-Atom gebunden ist, gegen deren Bindungslänge auf, so ist erkennbar, dass je nach Koordination des ersten und zweiten B-Atoms Population und Länge der B-O Bindung variieren. Rechts: Trägt man die Bindungspopulationen der B-O Bindungen, deren O an ein beliebiges zweites Atom gebunden ist, gegen deren Bindungslänge auf, so fällt auf, dass die Datenpunkte je nach Art des zweiten Atoms auf bestimmten Kurven liegen. Ist das O Atom der B-O Bindung zusätzlich an Li oder Al gebunden, so liegen die Datenpunkte auf Kurve A, ist es an Be oder B (mit Ausnahme von BBO) gebunden, so liegen die Datenpunkte auf Kurve B, und die Datenpunkte von BBO schließlich liegen auf Kurve C (siehe Text).

bzw. Be (9.322) und B (8.298) sehr ähnliche Ionisierungspotentiale aufweisen (Werte in Klammern).

- In verschiedenen  $(B-O)_D-T_X$  Bindungen steigt die BP mit der Anzahl der Elektronen von X ( $Be < B < Al$ , Abb. 3.15 rechts)
- Wie in der 'anionic group theory' vorgeschlagen, behalten alle großen Kationen der untersuchten SHG aktiven Borate (KABO, SBBO, LBO, BBO und LBO7) ihre formale Ladung ( $Sr = 2.0 e$ ,  $Ba = 2.0 e$ ,  $Li \approx 1.0 e$ ), außer K, das einen Wert von  $1.5 e$  annimmt. Die formale Ladung der Li Atome in den inversionssymmetrischen Substanzen LBO3

und LBO2 liegen dagegen etwas niedriger (ca 0.85  $e$  und 0.6  $e$ ).

Die meisten Boratkristalle sind aufgrund der großen Differenz in den Elektronegativitäten des B und O Atoms in den B-O Bindungen bis in den mittleren UV Bereich oder sogar noch kürzeren Wellenlängen lichtdurchlässig. Wie in der Einleitung beschrieben sollten nach der 'anionic group theory' [Chen, 1991] die Suszeptibilitäten zweiter Ordnung in Boratkristallen hauptsächlich durch die anionischen B-O-Gruppen und deren Verteilung im Kristall bestimmt sein, während die Kationen nur einen sehr geringen Beitrag zu den NLO Effekten leisten [Chen, 1991]. Theoretische Studien an verschiedenen anionischen B-O-Gruppen kamen auf die folgende relative Reihenfolge der mikroskopischen Suszeptibilitäten zweiter Ordnung:  $\chi_{B_3O_6} \approx \chi_{B_3O_7} > \chi_{BO_3} > \chi_{BO_4}$  [Chen, 1991]. Auch bei den hier berechneten BPs gilt  $BP_{BO_3} > BP_{BO_4}$ , während in  $B_3O_7^-$  und  $B_3O_6^-$ -Gruppen mehrere  $BO_3$  und  $BO_4$ -Gruppen involviert sind, deren Effekte sich offenbar summieren.

In Abb. 3.15 rechts, wo alle berechneten Bindungen miteinander verglichen werden, ist klar ersichtlich, dass die BP der B-O Bindungen innerhalb der durch  $BO_3$ -Gruppen kombinierten Ringe der  $B_3O_6$ -Gruppen deutlich niedriger ist als die der anderen  $BO_3$  Bindungen. Ursächlich dafür ist wahrscheinlich eine Kombination aus zwei Gründen: 1.) Der B-O Ring führt zu einer Delokalisierung der Valenzelektronen der B Atome, was ein weit verbreitetes Phänomen in vielen Ringsystemen darstellt [Xue et al., 2000]. 2.) Die Delokalisierung der Valenzelektronen wird durch die zuvor bereits erwähnte starke Anti-Bindung zwischen Ba und den O Atomen innerhalb des Rings noch verstärkt. Das ist möglicherweise auch einer der Gründe dafür, warum BBO nur einen vergleichsweise kleinen NLO Effekt aufweist, im Gegensatz zu Borat-Kristallen mit isolierten  $BO_3$ -Gruppen, deren NLO Effekte aufgrund ihrer stark lokalisierten Valenzelektronen relativ groß sind. Weiters ist aus der Abbildung ersichtlich, dass endständige Bindungen die größte BP aufweisen. Allerdings weisen endständige Bindungen Absorptionskanten um ca. 190 nm auf [Chen, 1991], während vor allem Substanzen gesucht werden, die unterhalb dieser Wellenlänge lichtdurchlässig sind. Wie schon in der Einleitung erwähnt, werden aus diesem Grund Substanzen gezüchtet, die  $BO_3$ -Gruppen mit  $XO_4$  ( $X \neq B$ ) Tetraedern kombiniert, sodass endständige Bindungen umgangen werden und eine Verringerung der Absorptionskante auf etwa 150 nm [Chen, 1991] möglich ist. Da nach den hier durchgeführten Berechnungen die BP der B-O Bindungen in  $BO_3$ -Gruppen mit der Anzahl der Elektronen des X Atomes steigt ( $Be < B < Al$ ), wäre ein möglichst elektronenreiches X als Bindeglied zwischen den  $BO_3$ -Gruppen wünschenswert. Allerdings müsste dann auch besonders darauf geachtet werden, dass die entsprechende Substanz trotz der vielen Elektronen das Kriterium des grossen Lichtdurchlässigkeitsbereiches erfüllt.

### 3.3.3.2 Elastische Konstanten von LBO

Die berechneten elastischen Konstanten von LBO finden sich in Tab. 3.6, wo sie mit den experimentellen Daten von Wang et al. [1995] und Guo et al. [1995] verglichen werden. Die berechneten Hauptkomponenten stimmen dabei gut mit den Ergebnissen der Brillouinstreuung und Ultraschallmessungen von Wang et al. [1995] überein. Bei den Nebenkomponten, die stark in die Berechnung des Bulkmoduls eingehen, gibt es dagegen signifikante Unterschiede. Entsprechend ergibt sich für den aus den hier berechneten elastischen Konstanten ermittelten Bulkmodul ein Wert von  $B = 74$  GPa, was auf eine eher harte Substanz schließen lässt, während der aus den Daten der Brillouinstreuung von Wang ermittelte Wert  $B = 27$  GPa darauf hinweisen würde, dass LBO eine extrem weiche Substanz wäre. Aus den Ultraschallmessungen lieferten Wang et al. [1995] keine Ergebnisse für die Nebenkomponten, der Bulkmodul konnte also aus diesen Daten nicht ermittelt werden. Die von Guo et al. [1995] mittels Ultraschall gemessenen Daten weichen sowohl in den Haupt- als auch in den Nebenkomponten stark von den anderen Daten ab. Die Daten liefern auch keinen Hinweis auf eine andere Aufstellung des Kristalls, die in einer orthorhombischen Substanz wie LBO leicht durch einen Vergleich der Hauptkomponenten festzustellen wäre. Lediglich der Bulkmodul ist mit  $B = 63$  GPa dem aus den DFT-GGA Daten ermittelten Wert sehr ähnlich. Neben den Bulkmoduli wurden aus den Daten auch die sogenannten  $C$ -Werte [Haussühl, 1993] errechnet, die einen Mittelwert aus den jeweiligen elastischen Konstanten darstellen ( $C = (c_{11} + c_{11} + c_{11} + c_{11} + c_{11} + c_{11} + c_{11} + c_{11} + c_{11})/9$ ). Diese sind mit Werten von 74 bis 98 GPa für alle drei 'Messungen' relativ ähnlich. Auffällig ist jedoch der große Unterschied zwischen Bulkmodul und  $C$ -Wert der Brillouinstreuungsdaten von Wang et al. [1995]. Multipliziert man den  $C$ -Wert mit dem molaren Volumen  $V_M$  der jeweiligen Substanz, so erhält man den sogenannten  $S$ -Wert [Haussühl, 1993]. Haussühl [1993] konnten zeigen, dass sich der  $S$ -Wert eines ionischen Kristalles durch Addition der  $S$ -Werte der einzelnen Bestandteile des Kristalles vorhersagen lässt. Für LBO gilt:  $2\text{LiB}_3\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O} + 3\text{B}_2\text{O}_3$ . Für das kubische  $\text{Li}_2\text{O}$  konnte aus den elastischen Konstanten, die Madelung [1992] entnommen wurden, ein  $C$ -Wert von 94 GPa errechnet werden, der multipliziert mit  $V_M = 24.6 \text{ \AA}^3$  [Zintl et al., 1934] einen  $S$ -Wert von  $231 \cdot 10^{-20} \text{ Nm}$  ergibt. Für das trigonale  $\text{B}_2\text{O}_3$  konnte in der Literatur lediglich die Kristallstruktur [Effenberger et al., 2001] gefunden werden. Verwendet man jedoch den hier errechneten  $S$ -Wert von LBO, so ergibt sich für  $\text{B}_2\text{O}_3$  ein  $S$ -Wert von  $(2 \cdot 690 - 231)/3 = 383 \cdot 10^{-20} \text{ Nm}$  bzw ein  $C$ -Wert von 85 GPa.

Tabelle 3.6: Berechnete elastische Konstanten von  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  im Vergleich zu Daten, die aus Brillouinstreuung [Wang et al., 1995] und Ultraschallmessungen gewonnen wurden. Zusätzlich wurden die entsprechenden Bulkmoduli sowie die für die elastischen Eigenschaften eines Materials ebenfalls charakteristischen  $C$ - und  $S$ -Werte (siehe Text) berechnet. Zur Berechnung der  $S$ -Werte für die Daten von Wang et al. [1995] und Guo et al. [1995] wurde das experimentell ermittelte molare Volumen  $V_M$  von Radaev et al. [1992] verwendet.

	DFT-GGA diese Arbeit	Brillouinstreuung Wang et al. [1995]	Ultraschall Wang et al. [1995]	Ultraschall Guo et al. [1995]
$c_{11}$	94.9(1.3)	109.2 (+15%)	101.3 (+7%)	127.1 (+34%)
$c_{22}$	176.4(2.5)	162.2 (-8%)	147.2 (-17%)	237.7 (+35%)
$c_{33}$	123.4(0.8)	103.2 (-16%)	90.4 (-26%)	65.5 (-47%)
$c_{44}$	73.2(1.6)	71.0 (-3%)	64.6 (-12%)	109.3 (+50%)
$c_{55}$	86.7(1.2)	86.6 (-0%)	82.2 (-5%)	86.7 (+0%)
$c_{66}$	41.5(0.2)	36.0 (-13%)	35.6 (-14%)	17.8 (-57%)
$c_{12}$	28.6(1.3)	74.8 (+262%)	-	126.6 (+443%)
$c_{13}$	73.7(0.5)	10.4 (-86%)	-	52.0 (-29%)
$c_{23}$	61.4(0.7)	8.9 (-86%)	-	57.6 (-6%)
$B$ [GPa]	74(1)	27 (-63%)	-	63 (-15%)
$C$ [GPa]	84	74 (-11.9%)		98 (+17%)
$S$ [ $10^{-20}\text{Nm}$ ]	690	593 (-14%)		785 (+14%)
$V_M$ [ $\text{\AA}^3$ ]	82.13	80.1		80.1

### 3.3.4 Zusammenfassung

Eine ausführliche Populationsanalyse wurde an mehreren SHG-aktiven und -inaktiven Kristallstrukturen durchgeführt. Bezogen auf die Ergebnisse dieser Arbeit sollte ein idealer SHG Kristall eine schichtähnliche Struktur besitzen, wobei die 'Schichten' durch Bindungen miteinander verbunden sein sollten, die stark genug sind, um ein rasches Wachstum großer Kristalle zu ermöglichen. Die 'Schichten' sollten dabei aus einer Kombination von  $\text{BO}_3$  und  $\text{XO}_4$ -Gruppen bestehen, wobei X ein Atom mit möglichst vielen Elektronen sein sollte. Zusätzlich wurden die elastischen Konstanten von LBO berechnet. Die Hauptkomponenten unterscheiden sich dabei um  $< 16\%$  von den Brillouinstreuungsdaten von [Wang et al., 1995], die Nebenkomponten weisen dagegen keine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Aus den  $S$ -Werten von LBO und  $\text{Li}_2\text{O}$  konnten ausserdem der  $S$ - bzw.  $C$ -Wert von  $\text{B}_2\text{O}_3$  ermittelt werden.

# Kapitel 4

## Rechnungen an Kristallen mit Strukturgradienten

### 4.1 Einführung

Nachdem im letzten Kapitel elastische Eigenschaften und Bindungspopulationen von Ideal-kristallen berechnet wurden, widmet sich dieses Kapitel der Untersuchung von Kristallen mit Strukturgradienten (zur Erläuterung des Begriffs siehe Kap. 2.4.4). In dieser Arbeit wurde der Begriff des Strukturgradienten sehr weit ausgelegt - so beschäftigt sich das erste Unterkapitel (Kap. 4.2) mit dem Vergleich zweier  $\text{SiO}_2$ -Phasen (Quarz und Moganit), wobei die Elementarzelle der einen (Moganit) eine verzwillingte Elementarzelle der anderen (Quarz) darstellt und sich damit sehr gut dafür eignet, den Einfluß von Verzwillingungen auf das physikalische Verhalten eines Kristalles zu untersuchen. An diese Thematik knüpft das zweite Unterkapitel (Kap. 4.3) an, in dem die der Moganitstruktur sehr ähnliche  $\text{BeH}_2$ -Struktur näher untersucht und mit hypothetischen, zu  $\text{SiO}_2$  isotypen  $\text{BeH}_2$ -Strukturen verglichen wird. Dabei sollen vor allem neue Erkenntnisse über das Hochdruckverhalten dieser relativ giftigen und daher im Experiment schwer handhabbaren Substanz gewonnen werden. Das letzte Unterkapitel (Kap. 4.4) widmet sich schließlich der Untersuchung von Domänenkristallen am Beispiel von  $\text{Na}_3\text{OCN}$ , einer Substanz, deren kubische Symmetrie allein durch statische oder dynamische Unordnung des  $\text{CN}^-$  Anions möglich ist.

## 4.2 Verzwilligte Phasen - SiO<sub>2</sub>

### 4.2.1 Einleitung

Moganit wurde erstmals von Flörke et al. [1976] unter dem Arbeitstitel 'Silica G' als neues Mineral beschrieben und kurz darauf nach seiner Typlokalität, der Mogan Formation in Gran Canaria, benannt [Flörke et al., 1984]. Obwohl bald darauf weitere chemische Analysen, Elektron- und Röntgendaten und thermische und optische Eigenschaften veröffentlicht wurden [Flörke et al., 1984], erfolgte die Anerkennung als eigenständiges Mineral erst 1999 (CNMMN no 99-035). Heaney und Post [1992] untersuchten Proben von feinkörnigem Quarz aus aller Welt und fanden eine fast allgegenwärtige Verwachsung mit Moganit vor. Weiters berichteten sie von der Möglichkeit, Moganit als Indikator für ehemalige Evaporite zu nutzen. Da Quarz nach den Feldspäten (51 Mol-%) und Amphibolen und Pyroxenen (16 Mol-%) das dritthäufigste Mineral (12 Mol-%) der Erdkruste ist [Hohl, 1981], ist das Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in Moganit und Quarz von großem grundlegenden und geologischen Interesse.

Ursprünglich wurde angenommen, dass Moganit eine orthorhombische Struktur besitzt [Miehe et al., 1986]. Später wurde diese Annahme revidiert und eine monokline Struktur vorgeschlagen, die als periodische Brasilianerverzwilligung von Quarz - sich abwechselnde (10 $\bar{1}$ 0) Schichten von Links- und Rechtsquarz, die eine dreidimensionale Gerüststruktur bilden (Abb. 4.1) - angesehen werden können [Miehe et al., 1988]. Die Verfeinerung dieser Struktur erwies sich allerdings als problematisch. So mußte die Position eines Atoms (O2) fixiert werden, um vernünftige Si-O Bindungslängen zu erhalten [Miehe und Grätsch, 1992]. Außerdem fanden Miehe und Grätsch [1992] zusätzliche schwache Reflexe in Elektronen- und Röntgenaufnahmen, die sie mit einer triklinen Überstruktur assoziierten.

Experimentelle Untersuchungen werden vor allem dadurch erschwert, dass bisher weder reiner Moganit in der Natur gefunden wurde, noch eine Synthese von Moganit im Labor geglückt ist. Moganitproben enthalten im allgemeinen bedeutende Anteile an flüchtigen ( $\approx$  4 Gewichtsprozent) und nicht-flüchtigen ( $\approx$  0.1 Gewichtsprozent) Verunreinigungen [Flörke et al., 1984] und sind - wie bereits erwähnt - mit feinkörnigem Quarz innig verwachsen [Heaney und Post, 1992]. Das verkompliziert vor allem die experimentelle Bestimmung der physikalischen Eigenschaften von Moganit. So reicht z.B. das Spektrum der gemessenen Brechungsindices verschiedener Proben von 1.524 bis 1.531, während Dichten von 2.52 bis 2.58 g/cm<sup>3</sup> gemessen wurden [Miehe und Grätsch, 1992]. Außerdem konnte der lineare thermische Ausdehnungskoeffizient nur ungefähr als  $(2.5 \pm 1.5) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  bestimmt werden [Miehe und Grätsch, 1992]. Auch die Gitterdynamik von Moganit ist schwer zu untersuchen und es konnten noch nicht alle Raman-aktiven Moden identifiziert werden [Kingma und Hemley,



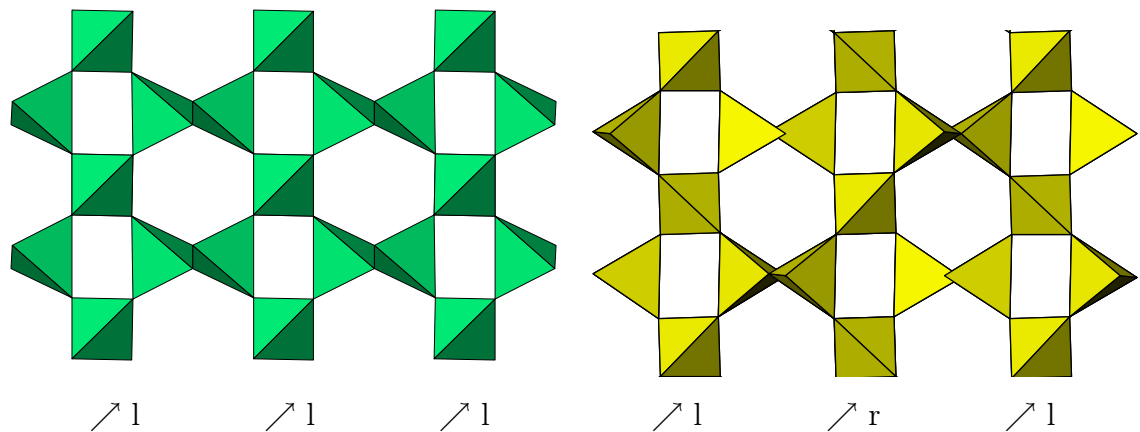


Abbildung 4.1: Moganit-Struktur ( $\langle 010 \rangle$ , rechts) im Vergleich zu Quarz ( $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ , links)

1994]. Mehrere Autoren versuchten, die thermodynamischen Eigenschaften von Moganit zu bestimmen. Im Gegensatz zu Murashov und Svishchev [1998] fanden Navrotsky et al. [1995], dass die Bildungsenthalpie von Moganit bei Raumtemperatur um  $3.3 \pm 0.6$  kJ/Mol größer ist als die von Quarz, berichteten aber nichts über die Reinheit der Proben. Petrovic et al. [1996] kamen zu einem ähnlichen Ergebnis ( $3.4 \pm 0.7$  kJ/Mol) und schlossen daraus, dass Moganit kein thermodynamisch definiertes Stabilitätsfeld im  $\text{SiO}_2$  System besitzt, da er etwas weniger stabil als Tridymit ( $3.2 \pm 2.6$  kJ/Mol) oder Cristobalit ( $2.8 \pm 2.2$  kJ/Mol) zu sein scheint. Die Autoren vermuteten, daß die Ursache dafür ist, dass die Si-O-Si Winkel teilweise Werte unter  $140^\circ$  annehmen. Da Proben verwendet wurden, die nach Angaben von Heaney und Post [1992]  $\approx 82$  wt.% Moganit enthalten, mußten sowohl die Lösungsenthalpie als auch der Wärmeinhalt bei 977K extrapoliert werden, wobei als Referenz thermochemische Daten von Proben mit variierendem Moganitgehalt verwendet wurden. Sowohl die Lösungsenthalpie als auch der Wärmeinhalt gingen in die Berechnung des thermochemischen Kreislaufs ein, aus dem die Energiedifferenz zwischen Moganit und Quarz bei 298K von Petrovic et al. [1996] ermittelt wurde. Gislason et al. [1997] versuchten, die kinetischen und thermodynamischen Eigenschaften von Moganit indirekt zu ermitteln, indem sie Zersetzungsraten von Quarz und Proben mit unterschiedlichem Quarz/Moganit-Gehalt untersuchten. Daraus erhielten sie eine Differenz von 10 kJ/Mol zwischen den standardisierten Bildungsenthalpien von Moganit und Quarz. Henson et al. [1994] hingegen schlossen aus Geometrieoptimierungen mit empirischen Potentialen, dass Moganit um ca 1 kJ/Mol weniger stabil als Quarz ist, jedoch eine etwas höhere Dichte aufweist. Molekulardynamiksimulationen mit empirischen Potentialen von Murashov und Svishchev [1998] ergaben wiederum, dass die ursprünglich angenommene orthorhombische Struktur die Grundstruktur von Moganit darstellt, außerdem stabiler als

Quarz ist und dass weiters die monokline Moganitstruktur als Hochdruckphase angesehen werden kann.

Die relative Stabilität von  $\text{SiO}_2$ -Polymorphen unter Druck wird durch den PV-Beitrag zur Gibbs'schen freien Energie ( $G = E - TS + PV$ , E... innere Energie E des Kristalls, T...Temperatur, S...Entropie) bestimmt. Eine Bestimmung des PV-Beitrags würde allerdings die Kenntnis der elastischen Eigenschaften der betreffenden Minerale erfordern. Experimentelle Untersuchungen der elastischen Eigenschaften von Moganit sind jedoch nur mit Kompressionsstudien möglich, da keine Einkristalle für z.B. Ultraschallmessungen vorhanden sind. Léger et al. [2001a] untersuchten das Hochdruckverhalten von Moganit bis 45 GPa mit Hilfe von winkeldispersiver Röntgenpulverdiffraktometrie an Proben aus Gran Canaria, die als die reinsten erhältlichen Proben gelten. Doch auch diese enthalten nur 83% Moganit, der Rest ist feinkörniger Quarz [Heaney und Post, 1992]. Da viele Reflexe von Quarz und Moganit bei Raumdruck übereinstimmen, und da die druckinduzierte Verbreiterung der Reflexe die Auflösung der Beiträge der beiden Phasen verhindert, stellt die Birch-Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung (Kap. 2.4.5.2), die an die Daten angepaßt wurde, tatsächlich das Kompressionsverhalten einer entsprechenden Quarz-Moganit-Mixtur dar. Der zugehörige Kompressionsmodul wurde als  $B = 32.2(3)$  GPa bestimmt, wobei der Wert für die Ableitung nach dem Druck,  $B'$ , auf 5.2 (das entspricht dem Wert von Quarz) fixiert wurde [Léger et al., 2001a]. Die Daten wurden auf druckinduzierte Amorphisierung untersucht, aufgrund der oben genannten und anderer technischen Probleme jedoch nicht auf die strukturellen Änderungen von Moganit unter Druck.

Die kurzreichweitige Ordnung in der Moganitstruktur wurde mit  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spektroskopie untersucht [Grätsch et al., 1994]. Das entsprechende Spektrum zeigt zwei Peaks bei -106.3 und -110.4 ppm. Daher gibt es eine Aufspaltung des einzelnen Peaks, der in Quarz bei -107.1 ppm beobachtet wurde [Smith und Blackwell, 1983] und eine signifikante Verschiebung. Diese Aufspaltung und das beobachtete Intensitätsverhältnis von 2:1 der beiden Peaks wurden als Bestätigung der monoklinen Kristallstruktur, wie sie von Miehle und Grätsch [1992] beschrieben wurde, interpretiert. Es gibt nach Wissen der Autorin allerdings keine  $^{17}\text{O}$  MAS NMR Untersuchungen an Moganit, da diese eine Anreicherung mit  $^{17}\text{O}$  und damit eine Synthese vom Moganit erfordern würde.

Relative Stabilitäten von Polymorphen, elastische Eigenschaften, Kompressionsmechanismen [Winkler, 1999] und NMR chemische Verschiebungen [Mauri et al., 1996, Pickard und Mauri, 2001, Profeta et al., 2003] können mit quantenmechanischen Methoden untersucht werden. Hier werden erstmals die Ergebnisse einer ab initio Untersuchung der Eigenschaften von Moganit präsentiert und in Beziehung zu den entsprechenden Ergebnissen für Quarz gesetzt.

### 4.2.2 Details zur Durchführung der Rechnungen

Der Großteil der Rechnungen wurden mit dem Programmpaket CASTEP (Kap. 2.4.5) durchgeführt, wobei zur Approximation der Austausch- und Korrelationseffekte die PBE Version der GGA herangezogen wurde. Es wurden ultraweiche Pseudopotentiale mit einer Cut-Off-Energie von 380 eV für die ebenen Wellen verwendet, während die Anzahl der  $k$ -Punkte so gewählt wurde, dass diese sich in einem Abstand von weniger als  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  befinden. Die entsprechenden Wellenvektoren wurden nach dem Schema von Monkhorst und Pack [1976] gewählt. Es wurden volle Geometrieoptimierungen durchgeführt, d.h. es wurden alle Strukturparameter relaxiert, die nicht durch die Raumgruppensymmetrie -  $C12/c1$  und  $Ibam$  für Moganit und  $P3_22$  für Quarz - fixiert waren. Nach der letzten Iteration waren die verbleibenden Kräfte auf die Atome geringer als  $0.01 \text{ eV/\AA}$  und der verbleibende Stress geringer als 0.02 GPa. Der Kompressionsmodul von Moganit wurde durch das Anpassen einer Birch-Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung (Kap. 2.4.5.2) an Gleichgewichtsvolumina ermittelt, die für Drücke von 0-10 GPa errechnet wurden.

Die elastischen Konstanten von Quarz und Moganit wurden nach dem in Kap. 2.4.5.2 beschriebenen Prinzip berechnet, wobei die maximale Amplitude der angelegten Verzerrungen 0.3% der Gitterparameter betrug und 6 Datenpunkte für die lineare Anpassung des Verzerrungs-Spannungs-Verhältnisses generiert wurden. Zusätzlich wurden Gitterenergieminimierungen, die auf empirischen Potentialen beruhen, durchgeführt, um als Test die elastischen Konstanten unabhängig von den quantenmechanischen Rechnungen zu erhalten. Dazu diente das Programm GULP (Kap. 2.3.3). Es wurden dabei die gut etablierten BKS Potentiale (Rigid Ion Potentiale, die von van Beest et al. [1990] entwickelt wurden) und erst kürzlich entwickelte Shell-Model Potentiale von Sastre und Gale [2003] eingesetzt.

Die NMR chemischen Verschiebungen von  $^{29}\text{Si}$  und  $^{17}\text{O}$  wurden mit einer Methode berechnet, die kürzlich von Pickard und Mauri [2001] entwickelt wurde. Dank dieser Methode ist es möglich, chemische Verschiebungen in Festkörpern im Rahmen periodischer Randbedingungen und mit Pseudopotentialen zu berechnen, ohne dass man auf die Cluster-Approximation zurückgreifen muß. Von den verschiedenen GGA Austausch-Korrelations-Funktionalen fand Cheeseman et al. [1996], dass die GGA-PW91 die besten Ergebnisse für chemische Verschiebungen für leichte Elemente liefert. Hier wird aus Gründen der Konsistenz das GGA-PBE Funktional benutzt, da es sehr ähnliche Ergebnisse wie die GGA-PW91 liefert [Profeta et al., 2003]. Die Kern-Valenzelektron Wechselwirkungen werden durch Norm-Erhaltende Psp's [Troullier und Martins, 1991] in der Kleinman-Bylander [Kleinman und Bylander, 1982] Form beschrieben. Eine Cut-Off-Energie von 1088 eV wurde gewählt, während ein Monkhorst-Pack Grid mit  $4 \times 4 \times 2$   $k$ -Punkten für Moganit und  $4 \times 4 \times 4$   $k$ -Punkten für Quarz benutzt wurde. Die NMR Rechnungen wurden sowohl mit den experimentell be-

stimmten [Levien et al., 1980, Miehe und Grätsch, 1992] als auch mit geometrieeoptimierten Kristallstrukturen durchgeführt. Da man in diesen Rechnungen absolute Abschirmungstensoren erhält, mußte eine Referenz-Abschirmung  $\sigma^{\text{ref}}$  gewählt werden, um die  $^{17}\text{O}$  und  $^{29}\text{Si}$  Werte skalieren zu können [Profeta et al., 2003]. In dieser Arbeit wurde  $\sigma^{\text{ref}}$  sowohl für  $^{17}\text{O}$  als auch für  $^{29}\text{Si}$  derart gewählt, dass der jeweilige berechnete Wert für die isotrope chemische Verschiebung  $\delta(r)$  der experimentellen Quarzstruktur mit dem experimentell bestimmten  $\delta(r)$  von Quarz ( $\delta(r) = 40.8$  ppm für O [Profeta et al., 2003] und  $\delta(r) = -107.1$  ppm für Si [Smith und Blackwell, 1983]) übereinstimmt. Da die Kern-Beiträge als 270.6692 ppm für O und 834.9041 ppm für Si berechnet wurden [Pickard, 2003], erhält man  $\sigma^{\text{ref}} = 337.361$  ppm für Si und  $\sigma^{\text{ref}} = 257.8296$  ppm für O. Die NMR-Rechnungen wurden aus technischen Gründen von Herrn Chris J. Pickard mit dem PARATEC Code [Pfrommer et al.] durchgeführt, die Wahl des  $\sigma^{\text{ref}}$  und die Interpretation der Ergebnisse blieben dagegen in der Hand der Autorin.

### 4.2.3 Ergebnisse und Diskussion

#### 4.2.3.1 Geometrieoptimierungen und Energievergleich

Der Phasenübergang von  $\alpha$ - nach  $\beta$ -Quarz kann sehr gut mit dem sogenannten 'rigid-unit mode' (RUM) Modell [Dolino, 1990, Hammonds et al., 1996] beschrieben werden. Darin werden die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder als sehr starr im Vergleich zu den intertetraedrischen Kräften behandelt. Kennzeichnend dafür sind die niedrigen Energien, die benötigt werden, um die Tetraeder in solchen Strukturen zu drehen. Als Folge davon wurde z.B. von Problemen im Zusammenhang mit der Geometrieoptimierung von  $\alpha$ -Quarz berichtet [Demuth et al., 1999], wo oftmals der hexagonale Hochquarz als Grundstruktur gefunden wurde. Um die Verlässlichkeit der hier durchgeführten Rechnungen zu prüfen, wurden die für  $\alpha$ -Quarz errechneten Daten nicht nur mit experimentellen Ergebnissen verglichen, sondern auch mit anderen DFT-basierten Rechnungen, die bisher erfolgreich an  $\alpha$ -Quarz durchgeführt worden sind (Tab. 4.1). Die hier erhaltenen Ergebnisse stimmen gut mit anderen GGA-Rechnungen überein.

Die berechnete Struktur von monoklinem Moganit findet sich in Tab. 4.2, wo sie mit der experimentell bestimmten Struktur verglichen wird. Die Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist im üblichen Rahmen DFT basierter Rechnungen. Für orthorhombischen Moganit gibt es zwar keine experimentellen Daten, aber ein Vergleich mit den Ergebnissen der Rechnungen von Murashov und Svishchev [1998] findet sich in Tab. 4.3. Dort ist auch ein Überblick über alle berechneten Strukturen und deren Gitterenergien gegeben, wobei die Strukturen in Elementarzellen transformiert wurden, die leicht bezüglich ihres Volumens und ihrer Gitterparameter vergleichbar sind. Um auch die Gitterenergien der berechneten Struk-

Tabelle 4.1: Vergleich der aus DFT-Rechnungen erhaltenen mit den experimentellen [Levien et al., 1980] Strukturdaten (unabhängige Si Position  $u$ , Gitterparameter  $a$  und  $c$ , Si-O Bindungslängen und Si-O-Si Winkel) für Quarz.

Autor	Approximation	Kommentar	u	a	c	Si-O(1)	Si-O(2)	Si-O-Si
Levien et al. [1980]		X-ray diffraction	0.4697	4.916	5.405	1.605	1.614	143.73
Chelikowsky et al. [1993]	LDA	VASP	0.469	4.89	5.49			145
Demuth et al. [1999]	GGA-PW91		0.4814	5.0271	5.5089	1.6137	1.6170	149.5
Demuth et al. [1999]	LDA		0.4695	4.8992	5.3832	1.5987	1.6045	144.1
Hamann [1996]	LDA			4.84	5.41	1.611	1.617	140.2
Hamann [1996]	GGA-PW91			4.97	5.52	1.622	1.625	145.5
Teter et al. [1995]	LDA	BIOSYM PLANEW.	0.4750	4.9541	5.4414	1.6061	1.6092	146.3
Zupan et al. [1998]	LDA	WIEN97 (FP-LAPW)	0.460	$c/a = 1.104$				
Zupan et al. [1998]	GGA-PBE	WIEN97 (FP-LAPW)	0.474	$c/a = 1.099$				
Diese Arbeit	GGA-PBE	CASTEP	0.4799	5.0144	5.5034	1.6138	1.6164	148.85

Tabelle 4.2: Vergleich von experimentellen [Miehe und Grätsch, 1992] und berechneten Strukturdaten von Moganit ( $C12/c1$ ).

	Experiment			DFT-GGA		
a [Å]	13.829(2)			14.0359 (+1.50%)		
b [Å]	4.876(1)			4.9954 (+2.45%)		
c [Å]	8.758(2)			8.9030 (+1.66%)		
$\beta$ [°]	129.21(3)			129.01 (-0.15%)		
volume [Å <sup>3</sup> ]	457.6(3)			485.1 (+6.01%)		
$\rho_x$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2.617			2.468 (-6.03%)		
Si1	0.0000	-0.0092(17)	0.2500	0.00000	-0.01769	0.25000
Si2	-0.1678(2)	0.2533(6)	-0.1563	0.166843	0.236302	-0.159164
O1	-0.2860(5)	0.0680(13)	-0.3174	-0.283995	0.040616	-0.298171
O2	-0.1050	0.1770	0.0661	-0.096937	0.170255	0.065728
O3	-0.0739(8)	0.2148(12)	-0.2082	-0.072719	0.206190	-0.204852
Si-O min [Å]	1.596			1.613 (+1.07%)		
Si-O max [Å]	1.636			1.622 (-0.86%)		
Si-O-Si [°]	138.616			145.7 (+5.11%)		
Si-O-Si [°]	145.878			147.5 (+1.11%)		
Si-O-Si [°]	148.633			149.6 (+0.65%)		

turen vergleichen zu können, wurden die jeweiligen Energien pro Formeleinheit und deren Differenz zu Quarz errechnet. Die Differenz dieser relativen Gitterenergien  $\Delta E$  der beiden Moganitstrukturen ist so gering, dass sie sich innerhalb des numerischen Fehlers bewegt, der für diese Rechnungen in der Größenordnung von ca 4 kJ/Mol anzunehmen ist. Das ist insofern nachzuvollziehen, als monokliner Moganit als nur leicht verzerrter orthorhombischer Moganit angesehen werden kann. Ein direkter Vergleich zu den Molekulardynamiksimulationen von Murashov und Svishchev [1998] kann hier leider nicht durchgeführt werden, da diese in ihrer Arbeit nur Werte für die relativen Gitterenergien von Quarz, orthorhombischem Moganit und einer hypothetischen Struktur namens 'o-silica' angeben, nicht aber für monoklinen Moganit. Über diesen wird nur berichtet, dass er ab einer Temperatur von 300K und einem Druck von 5 GPa stabiler als orthorhombischer Moganit sei [Murashov und Svishchev, 1998], was mit den hier verwendeten Methoden, deren Anwendung im athermischen Limit erfolgt, nicht nachvollzogen werden kann. Allerdings vermuten sie ebenfalls, dass die beiden Moganitphasen ähnliche Enthalpien aufweisen, da einerseits der Phasenübergang die

Gitterenergie des Systems erhöht, andererseits aber die monokline Phase eine höhere Dichte aufweist, was bewirkt, dass die Enthalpieänderung während des Phasenübergangs insgesamt negativ ist [Murashov und Svishchev, 1998].

Tabelle 4.3: Vergleich der berechneten Strukturdaten von Quarz und beiden Modifikationen von Moganit. Die Werte von orthorhombischem Moganit werden mit denen von Murashov und Svishchev [1998] verglichen.

	Quarz	Mon. Moganit	Orth. Moganit	Murashov
Standardaufstellung	$P3_221$	$C12/c1$	$Ibam$	$Ibam$
Transformation	$\begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & \bar{1} \\ 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ \bar{1} & 0 & 0 \end{pmatrix}$
Neues HM Symbol	$C3_221$	$I12/a1$	$Imcb$	$Imcb$
$a$ [Å]	8.685	8.903	8.963	8.89
$b$ [Å]	5.014	4.995	4.979	4.68
$c$ [Å]	11.007	10.907	10.911	10.50
$\beta$ [°]	90.000	90.358	90.000	90.00
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	479.317	485.023	486.940	436.85
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	2.498	2.468	2.459	2.74
$\Delta E$ [kJ/Mol]	0	-0.35	-1.06	-5.5
$\langle \text{Si-O} \rangle$ [Å]	1.615	1.616	1.617	n.a.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, dass von Flörke et al. [1984] sowohl eine flache als auch eine nadelige Form von Moganit beschrieben wurden, wobei noch keine getrennte Strukturuntersuchung der beiden Formen veröffentlicht wurde. Die Ergebnisse von Murashov und Svishchev [1998] im Vergleich zu den hier erhaltenen könnten also darauf hindeuten, dass es zwei strukturell leicht verschiedene Modifikationen von Moganit gibt, was eine getrennte Untersuchung der beiden Formen sehr interessant machen würde.

Vergleicht man die relativen Energien von Quarz und Moganit, so findet man auch hier eine Übereinstimmung der Werte innerhalb des Fehlers. Auch die Si-O Bindungspopulation und die Bindungslängen sowie die Mulliken-Ladungen für Si und O stimmen überein. Die etwas größere Elementarzelle (ca 1.2%) sowie die etwas geringere Dichte von Moganit weisen auf kleine Spannungen hin, die überwunden werden müssen, um eine periodische Brasilianerverzwilligung von Quarz in Elementarzellengröße möglich zu machen (Tab. 4.3). Zusammenfassend steht der Vergleich der Energien in Einklang sowohl mit der Beobachtung

von einem signifikantem Anteil an Moganit in Proben mit feinkörnigem Quarz [Heaney und Post, 1992] als auch mit dem häufigen Auftreten von Brasilianerverzwilligungen in Quarz.

#### 4.2.3.2 NMR Rechnungen

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, ergab eine experimentelle Untersuchung der kurzreichweitigen Wechselwirkungen von Moganit mit  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR Spektroskopie eine Aufspaltung in zwei Peaks bei -106.3 und -110.4 ppm, wobei das Intensitätsverhältnis 2:1 betrug [Grätsch et al., 1994]. Dies entspricht einer Struktur mit zwei unabhängigen Si Positionen, wobei eine Position mit doppelt sovielen Atomen besetzt ist wie die andere. Das ist allerdings sowohl bei monoklinem als auch bei orthorhombischem Moganit der Fall (Wyckoff Positionen  $4e$  und  $8f$  in monoklinem und  $4a$  und  $8j$  in orthorhombischem Moganit). In den Rechnungen war es möglich, sowohl die Aufspaltung in zwei Peaks als auch deren Intensitätsverhältnis zu reproduzieren (Tab. 4.4, Abb. 4.2). Da die Peakpositionen allerdings stark von den Si-O-Si Winkeln abhängen [Mauri et al., 2000], die in der optimierten Struktur etwas von den experimentellen Werten abweichen, wurden die chemischen Verschiebungen sowohl für die experimentellen als auch für die optimierten Strukturen von Quarz und Moganit berechnet.

Tabelle 4.4: Berechnete  $^{29}\text{Si}$  und  $^{17}\text{O}$  NMR chemische Verschiebungen  $\delta$  in ppm für die experimentellen und optimierten Strukturen von monoklinem Moganit und Quarz im Vergleich zum Experiment (Gemessen). Die experimentellen Daten wurden für  $\text{Si}_{\text{mog}}$  von Grätsch et al. [1994], für  $\text{Si}_{\text{quarz}}$  von Smith und Blackwell [1983] und für  $\text{O}_{\text{quarz}}$  von Profeta et al. [2003] übernommen.

$\delta$	Rel. Intensität	Gemessen	Berechnet für experiment. Struktur	Berechnet für optimierte Struktur
$\text{Si}_{\text{quarz}}$	3	-107.1	-107.1	-112.58
$\text{Si1}_{\text{mog}}$	4	-106.3	-103.59	-110.39
$\text{Si2}_{\text{mog}}$	2	-110.4	-111.34	-114.32
$\text{O}_{\text{quarz}}$	6	40.8	40.80	39.09
$\text{O1}_{\text{mog}}$	4		41.59	37.36
$\text{O2}_{\text{mog}}$	4		39.49	39.70
$\text{O3}_{\text{mog}}$	4		48.15	40.13

Die experimentell bestimmten  $^{29}\text{Si}$  NMR Daten von Quarz [Smith und Blackwell, 1983] wurden bei der Wahl von  $\sigma^{\text{ref}}$  als Standard benutzt (siehe Kap. 4.2.2) und sind daher identisch mit den berechneten Verschiebungen der experimentellen Quarzstruktur. Für die optimierte Quarzstruktur wurde eine Differenz in der Position der  $^{29}\text{Si}$  Verschiebung von  $\approx$



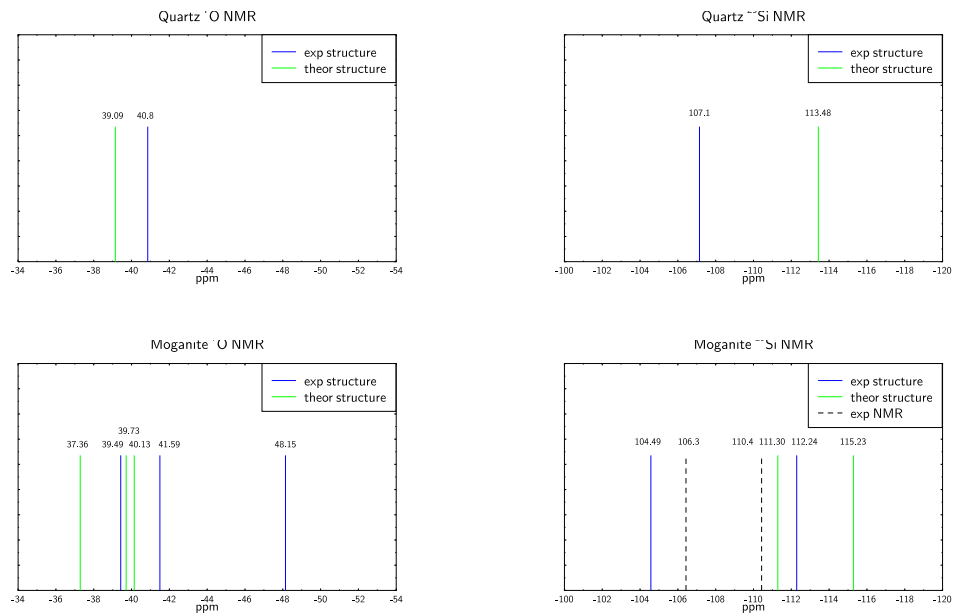


Abbildung 4.2: Spektren der berechneten NMR chemischen Verschiebungen von  $^{29}\text{Si}$  und  $^{17}\text{O}$  für die experimentellen und berechneten Strukturen von monoklinem Moganit und Quarz. Die experimentellen Daten wurden für  $\text{Si}_{\text{mog}}$  von Grätsch et al. [1994], für  $\text{Si}_{\text{quarz}}$  von Smith und Blackwell [1983] und für  $\text{O}_{\text{quarz}}$  von Profeta et al. [2003] übernommen.

-5.5 ppm erhalten, was auf die Änderung des Si-O-Si Winkels bei der Geometrieoptimierung zurückzuführen ist. Bei monoklinem Moganit ergibt sich die Gelegenheit, die experimentell gemessenen  $^{29}\text{Si}$  NMR Daten sowohl mit den berechneten  $^{29}\text{Si}$  chemischen Verschiebungen von der experimentellen als auch von der optimierten Struktur zu vergleichen. Alle berechneten Verschiebungen stimmen innerhalb weniger Prozent mit den experimentellen Werten überein. Dies stimmt mit früheren Ergebnissen bezüglich der Verlässlichkeit dieser Methode überein [Pickard und Mauri, 2001, Profeta et al., 2003]. Neben den absoluten Werten sind auch die Abstände zwischen den Verschiebungen zur Interpretation der NMR Spektre von Interesse. Hier ist der berechnete Wert für den Abstand zwischen den Verschiebungen von Si1 und Si2 in der experimentellen Moganitstruktur mit  $\approx 8$  ppm etwa doppelt so hoch wie der von Grätsch et al. [1994] gemessene. Dagegen liefern die  $^{29}\text{Si}$  NMR Rechnungen an der optimierten Moganitstruktur die korrekten Abstände, die absoluten Werte sind dagegen um -4 ppm verschoben (Tab. 4.4).

Während die Berechnung von  $^{29}\text{Si}$  NMR chemischen Verschiebungen schon seit ein paar Jahren etabliert ist [Mauri et al., 2000], wurden Berechnungen von  $^{17}\text{O}$  NMR Daten erst kürzlich veröffentlicht [Profeta et al., 2003].  $^{17}\text{O}$  NMR Spektroskopie ist eine große expe-

rimentelle Herausforderung, da dieses Isotop in der Natur nicht sehr häufig anzutreffen ist (0.037%, Bull et al. [1998]) und nur ein relativ schwaches magnetisches Moment besitzt [Farnan et al., 1992, Mueller et al., 1991, 1992]. Dank angereicherter Proben und der Entwicklung neuer hochauflösender Techniken nimmt die Menge an Informationen, die aus  $^{17}\text{O}$  NMR Spektren erhalten wird, stark zu [Grandinetti et al., 1995, Larsen und Farnan, 2002, Bull et al., 1998], was eine ständige Verbesserung der theoretischen Modelle ermöglicht.

Auch bei den  $^{17}\text{O}$  NMR Rechnungen wurden die experimentellen Daten von Quarz als Standard benutzt und sind damit identisch mit den berechneten Peaks von der experimentellen Quarzstruktur. Da die Sauerstoffposition in der optimierten Quarzstruktur etwas von der experimentellen abweicht, erhält man eine Versetzung von -1.7 ppm. Für monoklinen Moganit wurde eine Aufspaltung in drei Peaks mit gleichen Intensitäten errechnet. Wiederum wurden in der experimentellen Struktur Abstände von  $\approx 8$  ppm zwischen den drei Peaks beobachtet, während dieser Wert bei der optimierten Struktur auf  $\approx 3$  ppm abnimmt. Dies ist ähnlich zu den Ergebnissen für die Si Atome, was erwarten läßt, dass zukünftige Experimente tatsächlich eine Aufspaltung von etwa 3 ppm zeigen werden (Tab. 4.4).

Obwohl die Übereinstimmung, die die hier durchgeführten Rechnungen mit dem Experiment zeigen, nicht perfekt ist, sollte man bedenken, dass bis vor kurzem *ab initio* Rechnungen sowohl von  $^{17}\text{O}$  als auch von  $^{29}\text{Si}$  NMR Parametern nur innerhalb der sogenannten Cluster Approximation (die Rechnungen werden nur am kleinstmöglichen Ausschnitt der Struktur durchgeführt) möglich waren, von der bewiesen ist, dass sie lediglich qualitative Ergebnisse liefert [Bull et al., 1998, 2000, Xue und Kanzaki, 2000]. Die hier verwendete Methode benützt periodische Randbedingungen, und die hier präsentierten Ergebnisse zeigen, dass sie auch auf niedrigsymmetrische Strukturen anwendbar ist.

#### 4.2.3.3 Elastische Eigenschaften

Wie bereits erwähnt, kann Quarz als RUM-Struktur beschrieben werden, sodass es sehr schwer ist, das entsprechende Energieminimum zu finden. Um abschätzen zu können, wie gut die elastischen Eigenschaften einer solchen Struktur berechnet werden können, wurden Geometrieoptimierungen an der Quarzstruktur von 0-10 GPa durchgeführt und an die daraus erhaltenen P-V Daten eine EOS dritter Ordnung (Kap. 2.4.5.2) angepaßt. Der daraus erhaltene Kompressionsmodul beträgt  $B_{\text{EOS}}=32(2)$  GPa mit einem  $B'$  von 4.3(4) und einem  $V_0$  von 122.9(3) Å<sup>3</sup>. Eine Anpassung der EOS an alle bekannten experimenteller Daten von Quartz lieferte hingegen ein  $B_{\text{exp}}$  von 38.7(1.0) GPa, wobei  $B'$  auf 4.9(2) fixiert wurde [Hemley et al., 1994]. Der somit erhaltene Unterschied von  $\approx 6$  GPa zwischen Theorie und Experiment ist akzeptabel, vor allem in Anbetracht der Tatsache, dass durch das 'underbinding' in DFT-GGA Rechnungen generell die Kompressibilität überschätzt wird und damit

der erhaltene Kompressionsmodul etwas zu klein ist. Der bereits bekannte Kompressionsmechanismus konnte auch in den hier durchgeführten Rechnungen sehr gut beobachtet werden. Dieser wird von einer Verkleinerung der Si-O-Si Winkel dominiert, während die Tetraederwinkel und die Bindungslängen nahezu konstant bleiben.

Auch das Hochdruckverhalten von Moganit wurde durch Anpassen einer EOS dritter Ordnung (Kap. 2.4.5.2) an die P-V Daten von Drücken bis 10 GPa untersucht. Dies ergab  $V_0 = 503(3) \text{ \AA}^3$ ,  $B_{\text{EOS}} = 21(3) \text{ GPa}$  und  $B' = 5(1)$ . Der berechnete Kompressionsmodul ist somit deutlich kleiner als der experimentell bestimmte Wert, 32.2(3) GPa [Léger et al., 2001a], aber auch signifikant kleiner als der Wert, der für Quarz errechnet wurde. Diese Unterschiede werden anschließend an den Kompressionsmechanismus für monoklinen Moganit, der hier vorhergesagt werden soll, diskutiert.

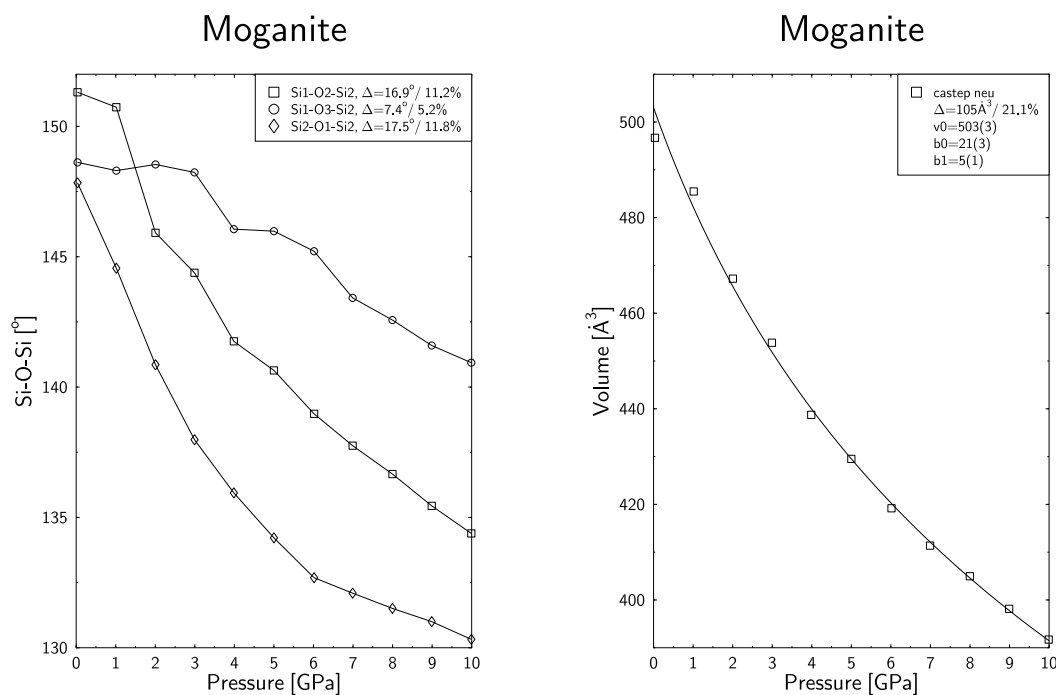
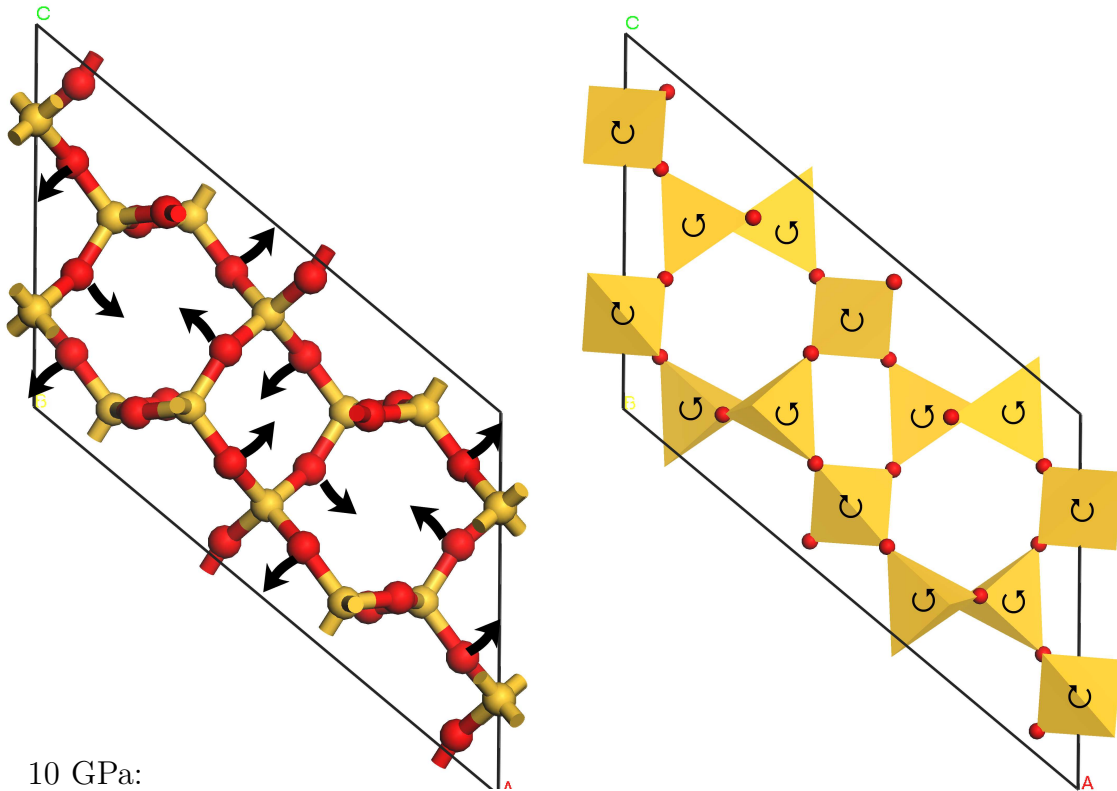


Abbildung 4.3: Rechts: P-V Daten von monoklinem Moganit, die aus DFT-GGA Rechnungen erhalten wurden. Die Kurve wurde durch eine Anpassung einer EOS ermittelt. Die daraus erhaltenen Parameter sind in der Abbildung aufgeführt. Links: Der dominante Kompressionsmechanismus von Moganit ist eine inter-tetraedrische Rotation, bei der sich die Winkel Si1-O2-Si2 und Si2-O1-Si2 etwa doppelt so stark ändern wie Si1-O3-Si2. Dies führt zu der Rotation, die in Abb. 4.4 dargestellt ist.

00 GPa:



10 GPa:

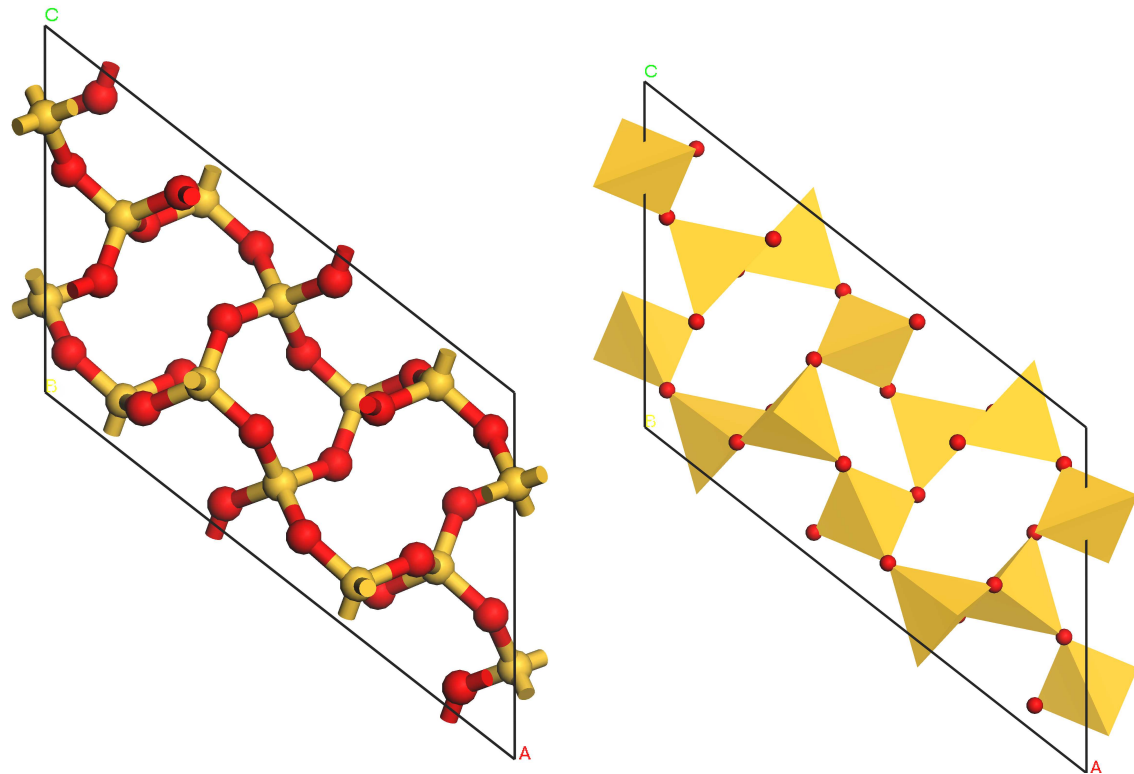


Abbildung 4.4: Kompressionsmechanismus von Moganiit. Verantwortlich für die strukturelle Änderung sind die Si-O-Si Winkel, insbesondere Si1-O2-Si1 und Si1-O2-Si2, die sich bei steigendem Druck um ca 17° verkleinern (links). Die Tetraederwinkel ändern sich dagegen kaum, weshalb der Kompressionsmechanismus auch als Rotation quasi-starrer Tetraeder angesehen werden kann (rechts).

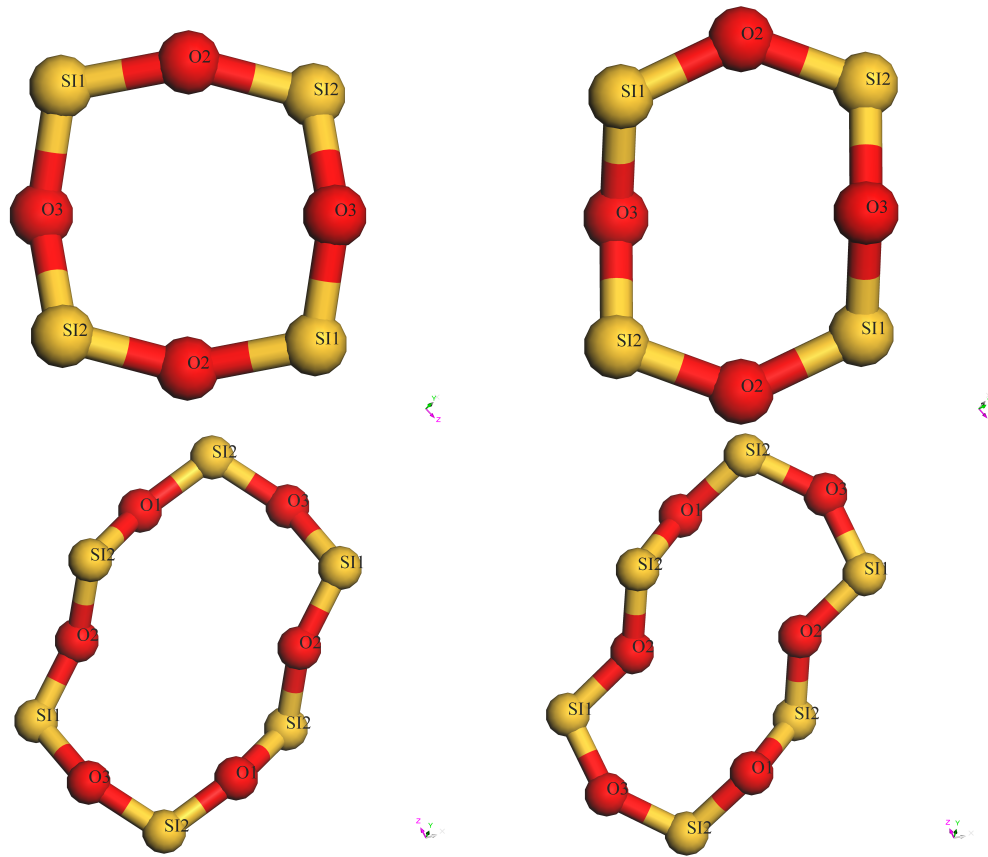


Abbildung 4.5: Die Kompression von monoklinem Moganit führt zu einer Verzerrung der Vier- und Sechseringe in der Struktur. Während bei 0 GPa (links) die Abstände zwischen O2-O2 und O3-O3 in dem gleichmäßigen Viererring nahezu gleich sind (3.799 und 3.691 Å), bewirkt die starke Verkleinerung des Si1-O2-Si2 Winkels unter Druck, dass sich die O3 Atome annähern und die O2 Atome voneinander entfernen, sodass bei 10 GPa (rechts) die O3-O3 bzw. O2-O2 Abstände 3.138 bzw. 4.271 Å betragen. In den Sechseringen bewirkt derselbe Mechanismus eine starke Verkürzung des O2-O2 Abstands und geringe Änderungen in den O1-O1 (Verkleinerung) und O3-O3 (Vergrößerung) Abständen.

Der Kompressionsmechanismus wird von einer Änderung der Winkel Si1-O2-Si1 und Si1-O2-Si2 dominiert, die mit steigendem Druck sehr stark kleiner werden ( $\approx 17^\circ/11\%$  im berechneten Druckbereich, Abb. 4.3). Diese Änderungen führen zu einer Verkürzung der c- und b-Achse um 8.0 bzw. 8.9%. Die Verkleinerung des Si1-O3-Si2 Winkels ist etwas geringer, nämlich  $7.4^\circ/5\%$ , und bewirkt eine Reduktion der a-Achse um 7.1%. Insgesamt verringert sich das Volumen der Elementarzelle um  $105 \text{ Å}^3/21\%$  (Abb. 4.3) für Drücke bis zu 10 GPa. Die Tetraederwinkel (O-Si-O) sind bei 0 GPa nahezu ideal:  $108.68$  bis  $109.86^\circ$  für Tetraeder um Si1 (O-Si1-O) und  $108.38$  bis  $110.54^\circ$  für O-Si2-O. Bei steigendem Druck werden die-

se Winkel nur leicht verzerrt. Dabei geschehen die größten Änderungen in O3-Si1-O2, der sich bei 10 GPa auf  $113.79^\circ$  vergrößert, und O1-Si2-O1, der sich im selben Druckbereich auf  $105.31^\circ$  verringert. Die Si-O Bindungslängen ändern sich dabei praktisch nicht. Daher können die Tetraeder wie in Quarz als quasi-starr betrachtet werden. Der Kompressionsmechanismus von Moganit kann somit auch als Rotation von quasi-starren Tetraedern, die grob um die b-Achse erfolgt, betrachtet werden (Abb. 4.4), die eine zunehmende Verzerrung der 4- und 6-Ringe bewirkt (Abb. 4.5). Dieser RUM basierte Kompressionsmechanismus ist auch konsistent mit dem niedrigen Kompressionsmodul ( $B_{\text{EOS}} = 21(3)$  GPa), der hier berechnet wurde. Aufgrund der Differenz, die aufgrund der Rechenmethode zwischen dem berechneten und experimentellem Kompressionsmodul von Quarz bestand ( $(B_{\text{EOS}} = 32$  GPa,  $B_{\text{exp}} = 38$  GPa), kann erwartet werden, dass auch der berechnete Wert für Moganit um wenige GPa kleiner ist als der experimentelle. Doch selbst unter Berücksichtigung dieses Aspektes ist die Differenz zwischen dem berechneten und dem experimentellen Kompressionsmodul für Moganit signifikant ( $B_{\text{EOS}} = 21(3)$  GPa,  $B_{\text{exp}} = 32(3)$  GPa, Léger et al. [2001a]). Sowohl das DFT Modell als auch die Experimente zeigen deutlich, dass Moganit kompressibler ist als Quarz. Eine mögliche Erklärung für diese große Differenz ist eine Kombination der Überbewertung der Kompressibilität in DFT-GGA Rechnungen mit einer Unterbewertung der Kompressibilität im Experiment. Die Ursache für letztere liegt zum einen am relativ hohen Anteil an weniger kompressiblen Quarz in den natürlichen Proben und zum anderen an den experimentellen Schwierigkeiten, die wegen der schlechten Kristallinität von Moganit auftreten (z.B. Unsicherheit über das Zellvolumen wegen breiter Reflexe, schwache Intensitäten, Léger et al. [2001a]).

Nach bestem Wissen der Autorin wurden bisher weder experimentelle noch theoretische Studien bezüglich der elastischen Konstanten von Moganit veröffentlicht. Wegen der niedrigen Symmetrie und der großen Elementarzelle benötigen quantenmechanische Berechnungen der elastischen Konstanten von Moganit umfangreiche Computerressourcen. In dieser Arbeit wurden mehrere Rechnungen mit verschiedenen Pseudopotentialen und einer verschiedenen Anzahl verzerrter Strukturen (siehe Kap. 2.4.5.2) durchgeführt. Trotzdem führte die nur geringe (positive oder negative) Steigung mancher Verzerrungs-Spannungs-Verhältnisse zusammen mit einem vergleichsweise großen Einfluß von Rundungsfehlern zu einer Beschränkung der erreichbaren Genauigkeit auf etwa 10-15% für die Hauptkomponenten (mit Ausnahme von  $c_{66}$ , wo der Fehler größer war als die erhaltene Zahl) und 30-40% für die Nebenkomponten. Da allerdings der Satz an durchgeführten Rechnungen übereinstimmende Ergebnisse lieferte und der aus den elastischen Koeffizienten berechnete Kompressionsmodul ( $B_{cij} = 20$  GPa) mit dem aus der EOS berechneten ( $B_{\text{EOS}} = 21$  GPa) gut übereinstimmt, kann davon ausgegangen werden, dass die in Tab. 4.6 angegebenen Werte realistisch sind. Um die Qua-

Tabelle 4.5: Vergleich der elastischen Konstanten [GPa] und daraus abgeleiteten Kompressionsmoduli  $B_{\text{cij}}$  von Quarz, die aus Rechnungen mit DFT in Kombination mit Pseudopotentialen und mit GULP in Kombination mit den in Kap. 4.2.2 beschriebenen BKS- [van Beest et al., 1990] und SG [Sastre und Gale, 2003] Potentialen. Die experimentellen Daten stammen aus der Arbeit von Heyliger et al. [2003].

$c_{ij}$	Experiment	GULP BKS	GULP SG	DFT-GGA
$c_{11}$	87	92	98	106
$c_{33}$	106	111	114	95
$c_{44}$	57	51	50	55
$c_{12}$	7	10	16	3
$c_{13}$	12	18	24	19
$c_{14}$	-17	-17	-15	-12
$B_{\text{cij}}$	38	43	48	43

lität der hier durchgeführten Rechnungen zusätzlich zu testen, wurde ein Satz Rechnungen bezüglich der elastischen Konstanten von Quarz durchgeführt und mit den Daten in der Literatur verglichen. Die daraus ermittelten Abweichungen betragen auch hier etwa 10-15% für die Hauptkomponenten und 30-40% für die Nebenkomponten (mit Ausnahme von  $c_{12}$ , wo der experimentelle Wert  $\approx 7$  GPa beträgt, der hier erhaltene jedoch 3 GPa, sodass einem großen relativen Fehler ein nur kleiner absoluter Fehler gegenübersteht). Für Quarz stimmen die aus der EOS und aus den elastischen Koeffizienten erhaltenen Kompressionsmoduli zwar nur sehr bedingt überein ( $B_{\text{cij}} = 43$  GPa,  $B_{\text{EOS}} = 32$  GPa), umklammern aber den experimentellen Wert ( $B_{\text{exp}} = 38$  GPa).

Rechnungen, die auf empirischen Potentialen beruhen, machen es möglich, die elastischen Konstanten aus den zweiten Ableitungen der Energiedichte gegen die externe Verzerrung zu erhalten. Dadurch kann man vermeiden, eine Anpassung an Spannungs-Verzerrungs-Daten durchführen zu müssen. In den hier durchgeführten Rechnungen wurden die etablierten BKS Potentiale von van Beest et al. [1990] und die kürzlich entwickelten SG Potentiale von Sastre und Gale [2003] benutzt. Die Ergebnisse werden in Tab. 4.5 und Tab. 4.6 aufgeführt. Während sowohl die BKS als auch die SG Potentiale elastische Konstanten für Quarz liefern, die in akzeptabler Übereinstimmung mit dem Experiment sind, scheint die Anwendung der BKS Potentiale auf die elastischen Konstanten von Moganit sehr problematisch zu sein, da sie einen Kompressionsmodul liefern, der etwa doppelt so hoch ist wie der aus der experimentellen EOS ermittelte, und etwa dreimal so hoch wie der, der aus den mit DFT berechneten

Tabelle 4.6: Vergleich der elastischen Konstanten und daraus abgeleiteten Kompressionsmoduli  $B_{\text{cij}}$  von Moganit, die aus Rechnungen mit DFT in Kombination mit Pseudopotentialen und mit GULP in Kombination mit den in Kap. 4.2.2 beschriebenen BKS- [van Beest et al., 1990] und SG [Sastre und Gale, 2003] Potentialen.

$c_{ij}$ [GPa]	GULP BKS	GULP SG	DFT GGA
$c_{11}$	142.5	84	88
$c_{22}$	111.3	60	45
$c_{33}$	157.8	74	117
$c_{44}$	34.9	14	15
$c_{55}$	46.2	43	40
$c_{66}$	40.3	22	6
$c_{12}$	24.2	5	-7
$c_{13}$	59.1	3	27
$c_{15}$	-18.5	4	-8
$c_{23}$	24.3	-17	-12
$c_{25}$	0.2	7	-9
$c_{35}$	-18.9	3	-5
$c_{46}$	13.2	4	1
$B_{\text{cij}}$ [GPa]	66.7	21	20

elastischen Koeffizienten erhalten wurde. Im Gegensatz dazu liefern die SG Potentiale elastische Konstanten, die denjenigen ähnlich sind, die aus den DFT Rechnungen erhalten wurden (Tab. 4.5). Der Kompressionsmodul, der mit den SG Potentialen errechnet wurde, ist sogar in exzellenter Übereinstimmung mit denen, die aus den DFT Rechnungen erhalten wurden. Der Unterschied in der Übertragbarkeit der Potentiale - obwohl beide zumindest teilweise an Quartzdaten angepasst wurden - kann auf die überlegene Fähigkeit der Kern-Schalen Modelle gegenüber der Rigid Ion Modelle zurückgeführt werden, Änderungen im effektiven Ladungszustand der Ionen in Abhängigkeit von der Umgebung wiederzugeben.

#### 4.2.4 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass die in Brasilianerverzwilligung involvierten Enthalpien zu gering sind, um sie mit den hier verwendeten Methoden aufzulösen. Desweiteren wurde dargestellt, dass man die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder in Moganit unter hydrostatischem Druck als quasi-starr betrachten kann. Auch der Kompressionsmechanismus wurde ermittelt, wobei die Rechnungen zeigen,



dass Moganit deutlich kompressibler als Quarz ist. Die berechneten NMR Daten weisen darauf hin, dass die Bindungen in Moganit denen in Quarz sehr ähnlich sind. Das stimmt mit den Ergebnissen der Mulliken Populationsanalyse überein.

## 4.3 Verzwillingte Phasen - $\text{BeH}_2$

### 4.3.1 Einleitung

Molekulares  $\text{BeH}_2$  hat starkes Interesse auf sich gezogen [Bernath et al., 2002], da es wegen seiner geringen Anzahl an Elektronen bestens für qualitativ hochwertige quantenmechanische Rechnungen geeignet ist und daher auch seit vielen Jahren herangezogen wird, um neue Rechenmethoden zu testen (z.B. Schmidtke und Preuss [1961], Kaufman et al. [1968], Frost [1968], Wu und Ellison [1968], Gaspar und Gaspar [1979, 1982], Afzal [1986], Martin und Lee [1992], Mitin et al. [1996]). Molekulares  $\text{BeH}_2$  experimentell zu untersuchen erweist sich dagegen als problematisch. So ist es z.B. schwierig, Vibrationsmoden zu messen, und es ist erst kürzlich geglückt, die intermolekularen Vibrationen experimentell zu ermitteln [Tague und Andrews, 1993, Bernath et al., 2002, Shayesteh et al., 2003], während die ersten theoretischen Arbeiten bereits zu Beginn der 1960er Jahre veröffentlicht wurden [Hutchinson, 1962]. Diese berücksichtigten nur die Valenzelektronen und berechneten die Energie der Valenzorbitale als Funktion des Be-H-Be Winkels, um zu zeigen, dass das  $\text{BeH}_2$  Molekül im Grundzustand linear ist. Mit der Weiterentwicklung der Rechenmethoden folgten zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der Ermittlung der Hartree- und Korrelatinsenergie des  $\text{BeH}_2$  Moleküls, aber auch der Länge und Schwingungseigenschaften der Be-H Bindung beschäftigten (z.B. Goldberg und Riter [1967], Lao und Riter [1967], MacLagan und Schnuelle [1971], Hosteny und Hagstrom [1973], Dill et al. [1977], Holler und Lischka [1980], Mahajan und Deb [1982], Hinze et al. [1999] und darin enthaltene Referenzen).

Kristallines  $\text{BeH}_2$  war Gegenstand zahlreicher Diskussionen, seit Overhauser [1987] im Zusammenhang mit der Entwicklung von neuen hoch- $T_c$  Supraleitern Aufmerksamkeit auf Hydride mit Leichtmetallen lenkte. Erste Versuche, kristallines  $\text{BeH}_2$  zu synthetisieren, endeten in amorphen, polymeren Festkörpern, die Wasserstoffbrücke gebundene  $\text{BeH}_2\text{Be}$  Gruppen enthielten [Head et al., 1957]. Desweiteren beobachteten Holley und Lemons [1954] und Ashby und Prasad [1975] Röntgenmuster in  $\text{BeH}_2$ -Ether-Verbindungen, pures  $\text{BeH}_2$  konnte jedoch nicht erreicht werden. Brendel et al. [1978] gelang es erstmals, durch Zugabe von Li kristallines  $\text{BeH}_2$  Pulver herzustellen und mittels Röntgenpulverdiffraktometrie zu untersuchen. Dabei konnten unter verschiedenen Druck-/Temperaturbedingungen zwei  $\text{BeH}_2$  Phasen unterschieden werden, wobei man bei der Tiefdruck-/temperaturphase (TP) eine hexagonale

Elementarzelle mit den Gitterparametern  $a = 4.20 \text{ \AA}$  und  $c = 6.76 \text{ \AA}$  vermutete, während bei der Hochdruck/-temperaturphase (HP) nur gesagt werden konnte, dass sie wahrscheinlich monoklin oder tetragonal ist. Desweiteren wurde berichtet, dass auch die TP erst dann kristallisiert, wenn ein Druck von mindestens 2.75 kbar (bei mindestens 200 °C) bzw. eine Temperatur von mindestens 130 °C (bei Drücken über 6.2 kbar) angelegt wird. Die Phasenübergangsbedingungen waren je nach angewandter Methode unterschiedlich, aber es konnte gesagt werden, dass dafür mindestens 150 °C und 6.9 kbar notwendig sind. Die erste und der Autorin bisher einzige bekannte Strukturbestimmung von  $\text{BeH}_2$  bei Raumdruck/-temperatur konnte erst von [Smith et al., 1988] geliefert werden, der eine orthorhombische Struktur mit Raumgruppe *Ibam* identifizierte. Kürzlich wurde gezeigt, dass diese Struktur mit der von Moganit (Kap. 4.2) verwandt ist [Haines et al., 1999a].

$\text{SiO}_2$  kristallisiert in einer grossen Anzahl verschiedener Tetraederstrukturen. Dabei gibt es sehr dichte Strukturen wie z.B. die Hochdruckphase Coesit ( $\rho = 2.92 \text{ g/cm}^3$ , Hemley et al. [1994]) und sehr offene, nanoporöse Strukturen wie Sodalit ( $\rho = 1.71 \text{ g/cm}^3$ , Heaney [1994]). Manch andere Gerüststruktur-Familien wie z.B. die Aluminiumphosphate [Philippot et al., 1996] oder Phosphor-Oxynitrid [Haines et al., 1999a, Léger et al., 2001b] verhalten sich ähnlich wie  $\text{SiO}_2$ , doch unterscheiden sie sich in kristallographischer Hinsicht dadurch, dass sie zwei verschiedene Kationen oder Anionen besitzen. Wiederum andere Phasen, wie die Metall Dioxide der IV. Hauptgruppe ( $\text{GeO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$  und  $\text{SnO}_2$ ) zeigen Phasentransformationen, wie sie bei  $\text{SiO}_2$  bei hohen Drücken zu finden sind, wie z.B. den Übergang von Stishovit zu einer Post-Stishovit Phase [Glinnemann et al., 1992, Haines et al., 1999b].

Es besteht daher die Möglichkeit, dass sich auch  $\text{BeH}_2$  ähnlich wie  $\text{SiO}_2$  verhält und es erlauben könnte, kristallchemische Modelle, die Phasenbeziehungen in dieser großen Strukturfamilie erklären, um die eine oder andere Phase zu erweitern. In dieser Arbeit sollen die Ergebnisse quantenmechanischer Untersuchungen der Strukturen, Energien und Kompressibilitäten hypothetischer  $\text{BeH}_2$ -Polymorphe präsentiert werden.

### 4.3.2 Details zur Durchführung der Rechnungen

Der Hauptteil der Rechnungen wurde mit dem Programmpaket CASTEP (Kap. 2.4.5) durchgeführt, wobei zur Approximation der Austausch- und Korrelationseffekte die PBE Version der GGA herangezogen wurde. Es wurden ultraweiche Pseudopotentiale mit einer Cut-Off-Energie von 260 eV für die ebenen Wellen verwendet, während die Anzahl der  $k$ -Punkte so gewählt wurde, dass diese sich in einem Abstand von weniger als  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  befinden. Die entsprechenden Wellenvektoren wurden nach dem Schema von Monkhorst und Pack [1976] gewählt. Es wurden volle Geometrieoptimierungen durchgeführt, d.h. es wurden alle Struk-

turparameter relaxiert, die nicht durch die Raumgruppensymmetrie fixiert waren. Es wurden  $\text{BeH}_2$  Polymorphe mit den Strukturen von Pseudo-Moganit ( $Ibam$ ), Moganit ( $C12/c1$ ),  $\alpha$ -Quarz ( $P3_22$ ), Sodalit ( $I\bar{4}3m$ ), Coesit ( $C12/c1$ ), Stishovit ( $P4_2/mnm$ ), Tief- ( $P4_12_12$ ) und Hochcristobalit ( $P2_13$ ) optimiert. Nach der letzten selbstkonsistenten Iteration waren die verbleibenden Kräfte auf die Atome geringer als  $0.003 \text{ eV/\AA}$  und der verbleibende Stress geringer als  $0.05 \text{ GPa}$ . Die Kompressionsmoduli wurden durch das Anpassen einer Birch-Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung (Kap. 2.4.5.2) an Gleichgewichtsvolumina ermittelt.

Für die Ermittlung der Phononenfrequenzen wurde das Programmpaket ABINIT (Kap. 2.4.6) herangezogen. Hierbei werden Schwingungseigenschaften mit Hilfe des 'linear response' Formalismus (Kap. 2.4.6.2) analytisch evaluiert. Die Rechnungen basieren auf der LDA und benutzen norm-erhaltende Troullier-Martins-Pseudopotentiale. Es wird gezeigt, dass die Wahl des Austauschfunctionals in diesen Rechnungen unproblematisch ist. Alle Rechnungen beschränken sich auf das athermische Limit, in dem Temperatureffekte und Nullpunktschwingungen ignoriert werden.

### 4.3.3 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.7: Strukturparameter des bekannten  $\text{BeH}_2$ -Polymorphs (Raumgruppe  $Ibam$ ). Die mit DFT-GGA (CASTEP) und DFT-LDA (ABINIT) berechneten Parameter sind den experimentellen Daten von Smith et al. [1988] gegenübergestellt

	Experiment	GGA-PBE	LDA
a [ $\text{\AA}$ ]	9.082(4)	9.012 (-0.8%)	8.707 (-4.1%)
b [ $\text{\AA}$ ]	4.160(2)	4.183 (+0.6%)	3.959 (-4.8%)
c [ $\text{\AA}$ ]	7.707(3)	7.645 (-0.8%)	7.480 (-2.9%)
V [ $\text{\AA}^3$ ]	291.2(2)	288.18 (-1.0%)	257.86 (-11.4%)
Be-H min [ $\text{\AA}$ ]	1.38(2)	1.435 (+4.0%)	1.428 (+3.5%)
Be-H max [ $\text{\AA}$ ]	1.44(2)	1.439 (-0.1%)	1.433 (-0.4%)
H-Be-H min [ $^\circ$ ]	106.5(5)	98.6 (-7.4%)	94.8 (-11.0%)
H-Be-H max [ $^\circ$ ]	113.0(5)	113.2 (+0.2%)	120.3 (+6.5%)
Be-H-Be [ $^\circ$ ]	127(1)	120.0 (-5.5%)	115.7 (-8.9%)
Be-H-Be [ $^\circ$ ]	130(1)	126.4 (-2.7%)	116.8 (-10.2%)

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen (CASTEP und ABINIT) des bekannten

BeH<sub>2</sub>-Polymorphs mit der Pseudo-Moganitstruktur und der Raumgruppe *Ibam* finden sich in Tab. 4.7. Wie erwartet stimmen die mit der LDA erhaltenen Zellparameter etwas weniger gut mit den experimentellen Daten überein als die der GGA. Die Hauptdiskrepanz zwischen den Ergebnissen der Rechnungen und des Experiments liegt in den Bindungslängen, da die Differenz zwischen der berechneten längsten und kürzesten Be-H Bindung lediglich 0.004 Å beträgt, während sich die im Experiment ermittelten maximalen und minimalen Be-H Längen um 0.06 Å unterscheiden. Ähnliche Probleme gibt es bei Rechnungen an SiO<sub>2</sub> Quarz (Demuth et al. [1999], Kap. 4.2.3.1), wo oftmals der hexagonale Hochquarz als Grundstruktur gefunden wurde. Der Grund dafür liegt in den niedrigen Energien, die notwendig sind, Tetraeder in Gerüststrukturen, die als RUMs beschrieben werden können, zu rotieren [Hammonds et al., 1996]. Dies beeinträchtigt aber nicht die grundsätzlichen Ergebnisse, die in diesem Kapitel vorgestellt werden sollen. Eine Populationsanalyse (Be-H Bindungspopulation  $\approx 0.5 e$ ) wie auch eine Elektronendichte-Differenzoberfläche (Abb. 4.6) der *Ibam*-Struktur weist sehr deutlich auf den kovalenten Charakter der Bindungen zwischen den Be- und den sie koordinierenden H-Atomen hin.

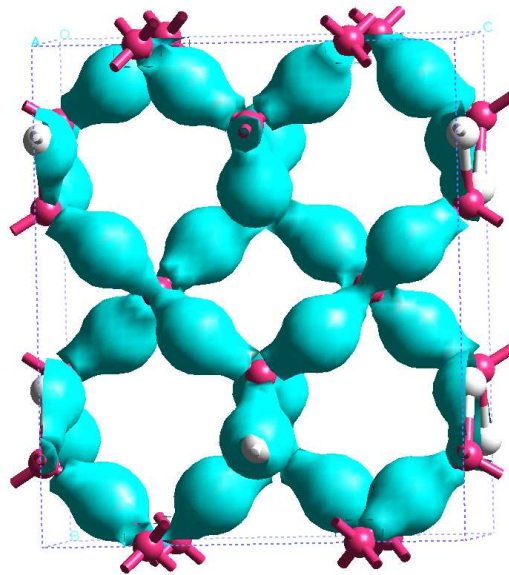


Abbildung 4.6: Elektronendichten-Differenzoberfläche  $\rho_{\text{selbstkonsistente}} - \rho_{\text{nicht-wechselwirkende Atome}}$  von der BeH<sub>2</sub>-*Ibam*-Struktur (Be: dunkelgrau, H: hellgrau). Man kann deutlich den kovalenten Charakter der Be-H Bindungen erkennen, die die Gerüststruktur aufbauen.

Als nächster Schritt wurden die Grundstrukturen von BeH<sub>2</sub> mit den Strukturen von Moganit,  $\alpha$ -Quarz, Tief- und Hochcristobalit und Sodalit berechnet (Tab. 4.8). Ein Vergleich der Enthalpien zeigte, dass all diese Strukturen weniger stabil sind als die des bereits bekannten

Polymorphs, wobei die geringen Energiedifferenzen von 1.06-6.18 kJ/Mol auf eine mögliche metastabile Existenz hinweisen. Die Abfolge der Dichten der  $\text{BeH}_2$ -Polymorphe (Sodalit am wenigsten dicht, Stishovit am dichtesten) ist äquivalent mit der der  $\text{SiO}_2$ -Polymorphe, wobei das Verhältnis  $\rho_{\text{SiO}_2}/\rho_{\text{BeH}_2}$  mit steigender Dichte von 2.88 bis 4.01 ansteigt (Tab. 4.8).

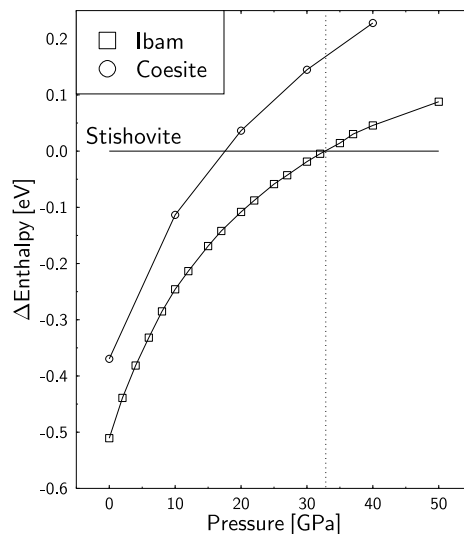


Abbildung 4.7: Enthalpien der Polymorphe  $\text{BeH}_2$ -*Ibam* und  $\text{BeH}_2$ -Coesit relativ zur  $\text{BeH}_2$  Stishovit-Struktur. Die *Ibam*-Struktur ist am stabilsten bis zu einem Druck von 33 GPa. Im Gegensatz zu seinem  $\text{SiO}_2$  Isotyp ist  $\text{BeH}_2$  Coesit in keinem Druckbereich stabiler als die Grundstruktur

Die Ähnlichkeit von  $\text{BeH}_2$  zu Raumdruckphasen von  $\text{SiO}_2$  war ausschlaggebend dafür, zu testen, ob auch das Hochdruckverhalten ähnlich ist. Unter steigendem Druck gibt es Phasenübergänge von Quarz zu Coesit und Stihovit [Hemley et al., 1994]. Als  $\text{BeH}_2$  Versuchsstrukturen erwiesen sich beide als stabil in bezug auf kleine Verzerrungen und sind somit ebenfalls mögliche metastabile Polymorphe. Die strukturellen Details dieser Phasen bei Raumdruck finden sich in Tab. 4.8. Eine Analyse der Druckabhängigkeit der Gitterenergien zeigt, dass die *Ibam* Struktur immer stabiler ist als die Coesitstruktur, während man einen Phasenübergang zur Stishovitstruktur (Rutilstruktur) bei ca 33 GPa beobachten kann (Abb. 4.7). Eine Populationsanalyse der der Stishovitstruktur, in der jedes Be-Atom oktaedrisch von sechs H-Atomen koordiniert ist, zeigt, dass der Charakter der vier kurzen Be-H Bindungen kovalent ist (Bindungspopulation wiederum  $\approx 0.5$ ), während die beiden längeren Be-H 'Bindungen' praktisch unbesetzt sind. Unter Druck nimmt der Abstand zwischen den

Tabelle 4.8: Berechnete BeH<sub>2</sub>-Strukturen bei Raumdruck. Deren Namen beziehen sich auf die SiO<sub>2</sub>-Polymorphe Moganit (Mogan), Quarz, Sodalit, Hoch- (h) und Tief- (l) Cristobalit (cris), Coesit und Stishovit (Stish). Orig bezeichnet die bekannte Be<sub>2</sub> *Ibam* -Struktur.

	Orig	Mogan	Quarz	Sodalit	Crist-l	Crist-h	Coesit	Stish
Raumgruppe	<i>Ibam</i>	<i>C12/c1</i>	<i>P3<sub>2</sub>2</i>	<i>I<math>\bar{4}</math>3m</i>	<i>P4<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2</i>	<i>P2<sub>1</sub>3</i>	<i>C12/c1</i>	<i>P4<sub>2</sub>/mnm</i>
a [Å]	9.012	11.958	4.244	7.183	4.182	6.005	6.352	3.863
b [Å]	4.183	4.388	4.244	7.183	4.182	6.005	10.882	3.863
c [Å]	7.645	7.537	4.597	7.183	5.622	6.005	6.215	2.301
$\beta$ [°]	90	129.95	90	90	90	90	119.64	90
V [Å <sup>3</sup> /f.u.]	24.02	25.39	23.90	30.88	24.59	27.07	23.34	17.17
Be-H min [Å]	1.435	1.417	1.429	1.434	1.423	1.414	1.416	1.570
Be-H max [Å]	1.439	1.447	1.434	1.434	1.437	1.433	1.477	1.663
H-Be-H min [°]	98.6	97.1	110.8	106.3	101.8	104.2	101.1	85.8
H-Be-H max [°]	113.2	117.5	114.5	106.3	120.7	114.2	118.6	180.0
Be-H-Be [°]	120.0	129.6	132.9	124.6	127.1	127.8	128.3	132.9
Be-H-Be [°]	126.4	139.1	132.9	124.6	127.1	180.0	180.0	132.9
$\Delta E$ [kJ/Mol]	0	+5.02	+6.18	+2.99	+1.06	+4.25	+13.60	+49.30
$\rho_{\text{BeH}_2}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	0.763	0.721	0.766	0.593	0.745	0.676	0.785	1.067
$\rho_{\text{SiO}_2}$ [g/cm <sup>3</sup> ]	-	2.55	2.65	1.71	2.36	2.17	2.92	4.28
$\rho_{\text{SiO}_2}/\rho_{\text{BeH}_2}$	-	3.54	3.46	2.88	3.17	3.21	3.72	4.01

ungebundenen Be- und H-Atomen schneller ab als bei den gebundenen Atomen, sodass ab  $\approx 45$  GPa der Abstand zwischen den ungebundenen Atomen kürzer ist als zwischen den gebundenen Atomen (Abb. 4.8). Eine Elektronendichte-Differenz-Isofläche zeigt allerdings, dass die Elektronen um das Be-Atom herum verteilt sind aber sich nicht auf den Bindungen selbst befinden, also quasi delokalisierte 'resonante' Bindungen bilden (Abb. 4.9).

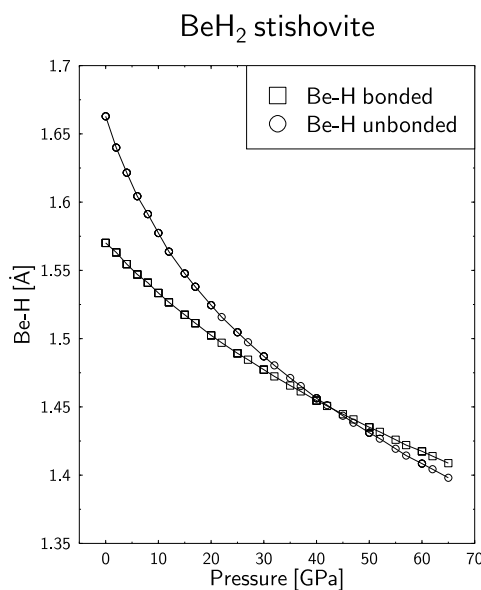


Abbildung 4.8: Be-H Abstände in  $\text{BeH}_2$ -Stishovit. Bei  $\approx 45$  GPa werden die berechneten Abstände zwischen den ungebundenen Be-H Kontakten kleiner als die Be-H Bindungslängen.

Um die Kompressionsmoduli von  $\text{BeH}_2$  in der *Ibam*- und der Stishovitstruktur zu erhalten, wurden Anpassungen an die Birch-Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung (Kap. 2.4.5.2) durchgeführt. Der Kompressionsmodul von  $\text{BeH}_2$  Stishovit beträgt 82 GPa, was etwa einem Drittel der entsprechenden  $\text{SiO}_2$  Phase (298 GPa, Hemley et al. [1994]) entspricht. Der Kompressionsmodul für die stabile *Ibam* Phase beträgt 25 GPa, also etwa 2/3 des Kompressionsmoduls von  $\text{SiO}_2$   $\alpha$ -Quarz. Ein etwas detaillierterer Vergleich findet sich in Tab. 4.9.

Es wurden Rechnungen der Phononenfrequenzen nach der 'linear response' Methode (Kap. 2.4.6.2) mit der LDA durchgeführt, um die interatomaren Wechselwirkungen besser zu charakterisieren. Die Genauigkeit der Rechnungen wurde über den Vergleich der berechneten und gemessenen Vibrationsfrequenzen des isolierten  $\text{BeH}_2$  Moleküls ermittelt. Für die Vergleichsrechnungen wurde das Molekül in eine kubische Box mit einer Kantenlänge von

Tabelle 4.9: Berechnete Parameter der Birch-Murnaghan Zustandsgleichung dritter Ordnung (Kap. 2.4.5.2) für  $\text{BeH}_2$ -*Ibam* und  $\text{BeH}_2$ -Stishovit. Die Ergebnisse sind bekannten Daten der äquivalenten  $\text{SiO}_2$ -Polymorphe [Heaney et al., 1994] gegenübergestellt)

	$\text{BeH}_2$ - <i>Ibam</i>	$\text{BeH}_2$ -Stish	$\text{SiO}_2$ -Quartz	$\text{SiO}_2$ -Stish
V [ $\text{\AA}^3/\text{f.u.}$ ]	24.02	17.17	22.71	14.04
B [GPa]	24.7 (0.9)	81.5 (0.1)	38.7 (1.0)	298 (8)
B' [GPa]	3.9 (0.1)	3.6 (0.1)	4.9 (0.2)	4.0 (0.5)

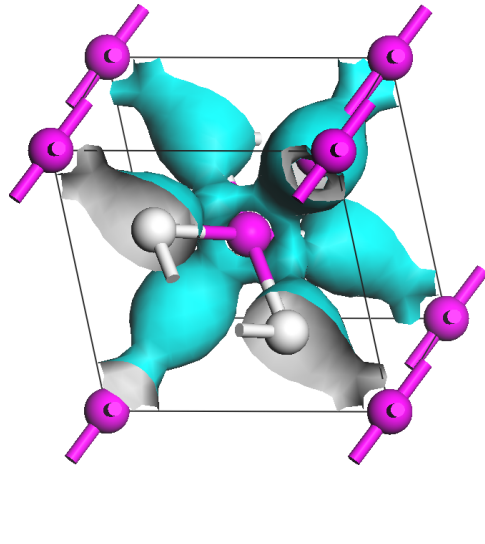


Abbildung 4.9: Elektronendichten-Differenzoberfläche  $\rho_{\text{selbstkonsistente}} - \rho_{\text{nicht-wechselwirkende Atome}}$  von der  $\text{BeH}_2$ -Stishovit-Struktur (Be: dunkelgrau, H: hellgrau). Man sieht, dass die Elektronen um das Beryllium Atom verteilt sind, aber nicht um die Bindungen selbst, sodass delokalisierte “resonante” Bindungen entstehen.

20 a.u. ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ) platziert. Der Be-H Gleichgewichtsabstand wurde aus ‘single point energy’ Rechnungen mit der GGA an Sets von  $\text{BeH}_2$  Molekülen mit variierenden Be-H Abständen ermittelt. Die resultierende Potentialkurve hatte dieselbe Krümmung für GGA und LDA, was zeigt, dass die Wahl des Austauschfunctionals keinen Einfluss auf die berechneten Schwingungseigenschaften haben sollte (Abb. 4.11). Die Abhängigkeit der totalen Energie vom Be-H Abstand, wie sie aus den GGA Rechnungen erhalten wurden, wurde verwendet, um die Kraftkonstante und damit die  $\nu_1$  Streckfrequenz zu erhalten. Aus der Beziehung



Tabelle 4.10: Frequenzen eines quasi-isolierten  $\text{BeH}_2$ -Moleküls berechnet mit ABINIT (LDA) mit der 'linear response' Methode und mit CASTEP (GGA) durch Anpassen einer Potentialkurve (GGA), aus der die Kraftkonstante  $k_1$  für die Beziehung  $\nu_1(\text{XY}_2) = \sqrt{k_1/(m_y * 4\pi^2)}$  [Herzberg, 1973] erhalten wurde. Experimentelle Daten für  $\text{BeH}_2$  gibt es aus Untersuchungen mit Infrarotspektroskopie (IR) an einer in einer Argon Matrix stabilisierten Phase [Tague und Andrews, 1993] und an einer Gasphase [Bernath et al., 2002, Shayesteh et al., 2003]. Die Hartree-Fock (HF) Rechnungen wurden von Mitin et al. [1996] durchgeführt.

	IR (Argon)	IR (Gas)	LDA	GGA	HF
$\nu_1$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	-	-	1931	1911	2027
$\nu_2$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	698	-	702		763
$\nu_3$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2159	2179	2149		2211
Be-H [ $\text{\AA}$ ]	1.333	1.334	1.338	1.330	1.361

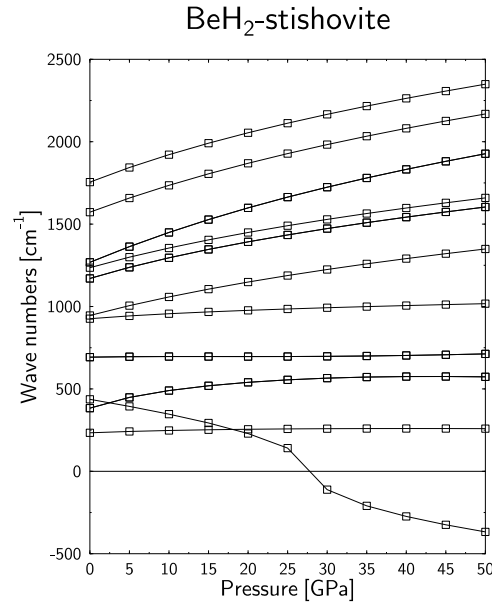


Abbildung 4.10: Berechnungen der Phononenfrequenzen am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin Zone der Hochdruckphase mit der Stishovitstruktur weisen darauf hin, dass diese bei Drücken von 0 bis 27 GPa (meta-)stabil sein kann

$\nu_1(XY_2) = \sqrt{k_1/(m_y * 4\pi^2)}$ , wo  $k_1$  eine Kraftkonstante und  $m_y$  die Masse von Atom Y darstellt [Herzberg, 1973], ergibt sich  $\nu_1 = 1911 \text{ cm}^{-1}$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Phononenrechnungen ( $\nu_1 = 1931 \text{ cm}^{-1}$ ), die wie gesagt auf der LDA basieren. Alle Ergebnisse finden sich in Tab. 4.10, wo die berechneten Frequenzen mit den entsprechenden experimentellen Werten verglichen werden. Die berechneten Werte stimmen sehr gut mit denen überein, die im Experiment aus Matrix-isoliertem  $\text{BeH}_2$  erhalten wurden (unter  $10 \text{ cm}^{-1}$ ), während der Unterschied zu den kürzlich erfolgten Messungen der Gasphase etwas grösser ist ( $30 \text{ cm}^{-1}$  für  $\nu_3$ ). Die hier erhaltenen Ergebnisse für  $\nu_2$  sind wesentlich besser als die, die aus Hartree-Fock Rechnungen [Mitin et al., 1996] erhalten wurden, die Werte für  $\nu_3$  ein bisschen besser. Für  $\nu_1$  gibt es bisher keine experimentellen Ergebnisse. Allerdings zeigen sowohl diese Arbeit als auch frühere Rechnungen [Mitin et al., 1996], dass  $\nu_1$  um etwa  $200 \text{ cm}^{-1}$  niedriger ist als  $\nu_3$ .

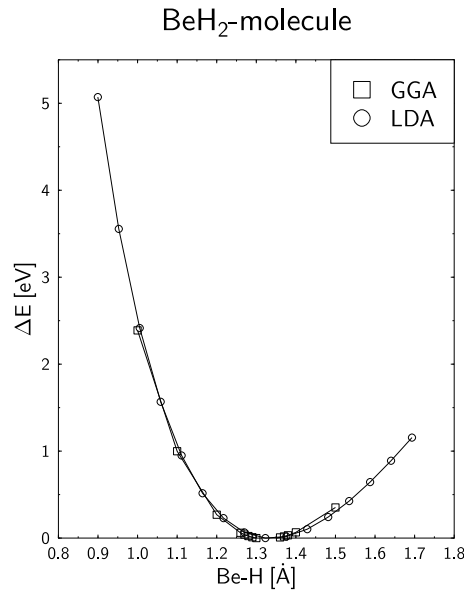


Abbildung 4.11: Potentialkurven, die aus 'single point energy' Rechnungen an Sets von  $\text{BeH}_2$  Molekülen mit variierenden Be-H Abständen ermittelt wurden. Die Kurve, die an die mit dem Programmpaket CASTEP und der GGA errechneten Datenpunkte angepasst wurde, weist dieselbe Krümmung auf wie die mit ABINIT und LDA ermittelte. Dies zeigt, dass die Wahl des Austauschfunktionalen keinen Einfluss auf die berechneten Schwingungseigenschaften haben sollte.

Nachdem so die Verlässlichkeit der Methode nachgewiesen wurde, sollen nun die für das isolierte Molekül erhaltenen Phononenfrequenzen mit denen des Festkörpers verglichen werden, für den es wie gesagt keine experimentellen Daten gibt. Die Berechnungen ergaben,

dass die höchste Streckfrequenz in den Strukturen mit tetraedrisch koordiniertem Be bei  $\approx 1990 \text{ cm}^{-1}$  liegt. Damit gibt es bezüglich der höchsten Frequenz des Moleküls eine Rotverschiebung um  $\approx 160 \text{ cm}^{-1}$ , was an der Einbindung ins Kristallgitter liegt. Die Grösse der Verschiebung entspricht in etwa der, die in Systemen mit Wasserstoffbrückenbindungen beobachtet werden, wo z.B. die druckbedingte Annäherung eines zweiten Sauerstoffs zu einer Verstärkung der Wasserstoffbrückenbindung führt, während die kovalenten O-H Bindungen schwächer werden, was niedrigere O-H Streckfrequenzen bewirkt [Winkler et al., 1989].

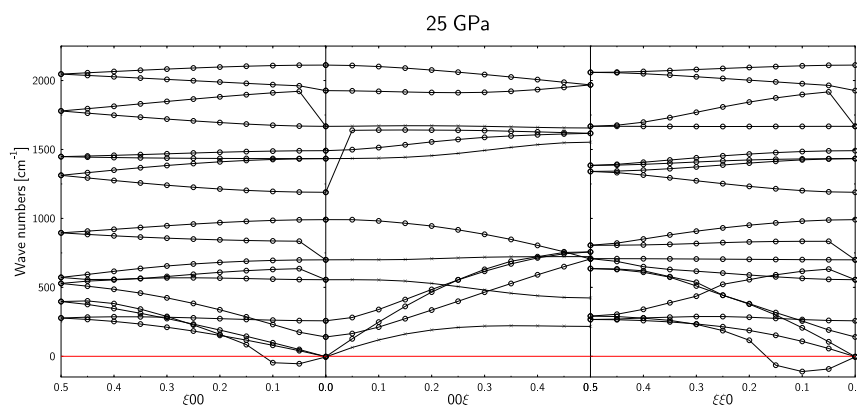


Abbildung 4.12: Berechnungen der Phononenfrequenzen entlang Richtungen hoher Symmetrie der Brillouin Zone ergaben, dass bei Drücken ab ca 25 GPa Phononen an einigen Wellenvektoren nahe (0.05 reziproke Gittereinheiten) dem  $\Gamma$ -Punkt weich werden und einen Phasenübergang induzieren würden

Berechnungen der Phononenfrequenzen am  $\Gamma$ -Punkt der Brillouin Zone der Hochdruckphase mit der Stishovitstruktur wiesen darauf hin, dass diese bei Drücken von 0 bis 27 GPa (meta-)stabil sein kann (Abb. 4.10). Berechnungen entlang Richtungen hoher Symmetrie der Brillouin Zone ergaben allerdings, dass bei Drücken ab ca 25 GPa Phononen an einigen Wellenvektoren nahe (0.05 reziproke Gittereinheiten) dem  $\Gamma$ -Punkt weich werden und einen Phasenübergang induzieren würden (Abb. 4.12). Die Gitterenergien der Raumdruckphase und der Stishovit-Phase werden bei ca. 33 GPa gleich. Geometrieoptimierungen in diesem Druckbereich ergaben ausserdem, dass im metastabilen Bereich ein Phasenübergang von der Stishovitstruktur zu einer  $\text{CaCl}_2$ -Struktur, in der das Be ebenfalls oktaedrisch koordiniert ist und die auch bei  $\text{SiO}_2$  als Post-Stishovit Phase gefunden wurde, bei 27 GPa erfolgen würde (Abb. 4.13). Im stabilen Bereich würde  $\text{BeH}_2$ -Ibam dann direkt (also ohne Stishovit als Zwischenphase) bei etwa 31 GPa in  $\text{BeH}_2$ - $\text{CaCl}_2$  umgewandelt werden. Weil die Rechnungen an Gitterenergien und den Phononen mit verschiedenen Pseudopotentialen und Austauschfunk-

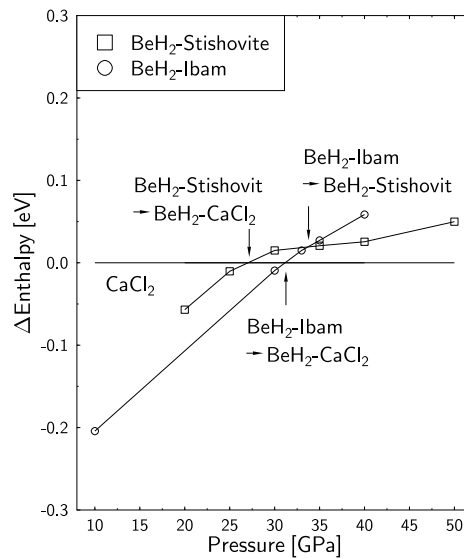


Abbildung 4.13: Enthalpien der Polymorphe  $\text{BeH}_2$ -*Ibam* und  $\text{BeH}_2$ -Stishovit relativ zur  $\text{BeH}_2$ - $\text{CaCl}_2$  Struktur. Die Abbildung zeigt, dass im metastabilen Bereich ein Phasenübergang von der Stishovit- zur  $\text{CaCl}_2$ -Struktur, in der das Be ebenfalls oktaedrisch koordiniert ist und die auch bei  $\text{SiO}_2$  als Post-Stishovit Phase gefunden wurde, bei 27 GPa erfolgen würde. Im stabilen Bereich gibt es hingegen eine Umwandlung von  $\text{BeH}_2$ -*Ibam* nach  $\text{BeH}_2$ - $\text{CaCl}_2$  ohne Stishovit als Zwischenphase bei etwa 31 GPa.

tionalen durchgeführt wurden, wären jedoch weitere Rechnungen notwendig, um die exakte Phasenabfolge zu bestimmen. Mit den hier durchgeführten Rechnungen konnte allerdings gezeigt werden, dass  $\text{SiO}_2$ -ähnliche Hochdruckphasen mit oktaedrisch koordiniertem Beryllium metastabil existieren können und somit die Analogie zwischen  $\text{BeH}_2$  und  $\text{SiO}_2$  auch im Hochdruckbereich bis zu einem gewissen Bereich gilt. Das geht auch aus den Rechnungen zu den Phononenfrequenzen hervor. Die höchste erhaltene Frequenz der Stishovit-Phase mit oktaedrisch koordiniertem Beryllium beträgt  $1750\text{ cm}^{-1}$  und damit um  $240\text{ cm}^{-1}$  weniger als die höchste Frequenz der Phasen mit tetraedrisch koordiniertem Beryllium. Diese Verschiebung ist ähnlich der in  $\text{SiO}_2$  Phasen, wo die typische Si-O Streckfrequenz (Tetraeder) bei  $1200\text{ cm}^{-1}$  liegt, während die höchste Frequenz in  $\text{SiO}_2$ -Stishovit (Oktaeder) bei  $950\text{ cm}^{-1}$  liegt [Dolino und Vallade, 1994].

Kurz nachdem die hier vorgestellten Rechnungen abgeschlossen waren [Hantsch et al., 2003], erschien eine Veröffentlichung von Vajeeston et al. [2004], die ebenfalls die Stabilität

verschiedener hypothetischer  $\text{BeH}_2$  Strukturen bei hohen Drücken mit DFT-GGA verglichen, wobei allerdings kein Bezug zu  $\text{SiO}_2$  Polymorphen hergestellt wurde. Vajeeston et al. [2004] fanden folgende Phasenübergänge:  $\text{BeH}_2$ -*Ibam* zu  $\text{BeH}_2$ -Anatas ( $I4_1/amd$ ) bei 7.07 GPa,  $\text{BeH}_2$ -Anatas zu  $\text{BeH}_2$ - $\text{CaCl}_2$  bei 51.41 GPa, Koexistenz von  $\text{BeH}_2$ - $\text{CaCl}_2$  mit  $\text{BeH}_2$ -Rutil (entspricht dem hier vorgestellten  $\text{BeH}_2$ -Stishovit) ab 73.71 GPa, Phasenübergang zu  $\text{BeH}_2$ - $\text{PdF}_2$  ( $P2_13$ ) bei 86.56 GPa. Da  $\text{BeH}_2$  in der Anatasstruktur hier nicht berechnet wurde, können die Phasenübergänge von und zu dieser Struktur nicht näher kommentiert werden. Es sollte jedoch noch einmal erwähnt werden, dass nach den hier durchgeführten Rechnungen  $\text{BeH}_2$  in der Rutil/Stishovit-Struktur nur metastabil bis zu Drücken von 27 GPa existieren kann, nicht aber stabil in dem von Vajeeston et al. [2004] angegebenen Druckbereich. Allerdings stimmen die von Vajeeston et al. [2004] für  $\text{BeH}_2$ -*Ibam* ( $B=23.79$  GPa,  $B'=4.24$ ) und  $\text{BeH}_2$ -Stishovit ( $B=85.17$  GPa,  $B'=3.44$ ) ermittelten Bulkmoduli sehr gut mit den hier errechneten (Tab. 4.9) überein.

#### 4.3.4 Zusammenfassung

Es wurde gezeigt, dass eine ganze Familie von  $\text{BeH}_2$  Phasen, die isostrukturell zu  $\text{SiO}_2$  Phasen sind, stabil sein kann. Die Autorin hofft, dass dies trotz aller Schwierigkeiten zu weiteren Experimenten inspiriert, diese Phasen zu synthetisieren und charakterisieren.

## 4.4 Domänenstrukturen - $\text{Na}_3\text{OCN}$

### 4.4.1 Einleitung

In den letzten Jahrzehnten wurden Alkalicyanide,  $\text{MCN}$  ( $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ), intensiv studiert, da man hofft, anhand dieses relativ simplen Systems temperaturbedingte Ordnungs-Unordnungsphasenübergänge besser verstehen zu können [Buljan et al., 1997, Durand et al., 1989, Koiller et al., 1984, Lütty und Ortiz-Lopez, 1983, Ortiz-Lopez und Lütty, 1988, Ortiz-Lopez et al., 1997, Stokes und Swinney, 1985]. Diese Kristalle weisen bei hohen Temperaturen kubische Kristallstrukturen auf, die zu den Alkalihalidstrukturen isotyp sind (NaCl Typ für NaCN [Verweel und Bijvoet, 1938], KCN [Elliott und Hastings, 1961] und RbCN [Kondo et al., 1979], CsCl Typ für CsCN [Richter und Pistorius, 1971]). Die beobachtete makroskopische kubische Symmetrie wird dabei durch eine dynamische Unordnung (schnelle molekulare Reorientierung) der  $\text{CN}^-$  Anionen verursacht. Daher führt das Kühlen unter eine kritische Temperatur zu einer langreichweitigen Ordnung der  $\text{CN}^-$  Anionen, was eine Reduktion der Raumgruppensymmetrie bewirkt und somit zu nicht-kubischen Tieftemperaturstrukturen führt. Während es bei RbCN und CsCN nur einen Phasenübergang zu einer

monoklinen [Rowe et al., 1984] bzw. orthorhombischen [Knopp et al., 1983] Struktur mit geordneter Richtung aber ungeordneter Orientierung der  $\text{CN}^-$  Anionen gibt, gibt es bei  $\text{NaCN}$  und  $\text{KCN}$  zwei Phasenübergänge: erst zu einer Struktur mit Raumgruppe  $Immm$ , in der eine langreichweitige Ordnung der  $\text{CN}^-$  Anionen parallel zu  $[010]$  auftritt, während bei weiterem Kühlen die verbliebene Unordnung bezüglich der Orientierung der  $\text{CN}^-$  Anionen durch einen kontinuierlichen Ordnungs-Unordnungsphasenübergang abgebaut wird [Rowe et al., 1977].

Obwohl die Alkalicyanide sehr ausführlich untersucht wurden, gibt es kaum Untersuchungen an Trialkali-Oxid-Cyaniden, obwohl bei diesen eine sehr ähnliche strukturelle Situation herrscht: Einkristallröntgenuntersuchungen zufolge kristallisieren  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$  [Hippler et al., 1990] und  $\text{K}_3\text{O}(\text{CN})$  [Hardt et al., 1991] im Anti-Perowskit Strukturtyp mit der Raumgruppensymmetrie  $\text{Pm}\bar{3}m$  (Abb. 4.14). Wie in den Alkalicyaniden gibt es auch hier eine Diskrepanz zwischen der Punktsymmetrie des  $\text{CN}^-$  Anions ( $\infty m$ ) und der Punktsymmetrie der Lage, die es in dem Kuboktaeder einnimmt (Wyckoff Position 1b mit Punktsymmetrie  $m\bar{3}m$ ). Daher müssen die  $\text{CN}^-$  Anionen entweder dynamisch oder statisch über sechs statistisch gleichwertige Orientierungen ungeordnet sein, so dass ein Volumen- und/oder Zeitmittel eine kubische Raumgruppe ergibt [Müller und Jansen, 1990]. Im Gegensatz zu den reinen Alkalicyaniden wurde hier kein temperaturinduzierter Phasenübergang beobachtet, wobei Messungen im Bereich von Raumtemperatur bis zu 120K durchgeführt wurden. Da die anisotropen Temperaturfaktoren von C und N relativ klein waren, und da keine Restelektronendichte auf den Pfaden gefunden wurde, über die ein Orientierungswechsel erfolgen könnte, wurde statische Unordnung angenommen [Müller und Jansen, 1990].

Der lokale Symmetriebruch durch statische Unordnung weckt die Frage, wie diese Struktur sich lokal verhält. Dies kann jedoch mit Beugungsexperimenten aufgrund der damit verbundenen Mittelung nicht geklärt werden. Stattdessen benötigt man atomistische Modelle, entweder für sich oder zur Interpretation von spektroskopischen Daten. In dieser Arbeit soll versucht werden, die Frage des lokalen strukturellen Verhaltens bei Unordnung mit den in Kap. 2.4 beschriebenen parameterfreien quantenmechanischen Modellen zu untersuchen. Allerdings gibt es bei der Untersuchung ungeordneter Materialien entscheidende Grenzen (Kap. 2.4.4). Diese kommen vor allem daher, dass aus Gründen der Effizienz periodische Randbedingungen (Kap. 2.4.3) angewendet werden, die eine langreichweitige Ordnung bedingen. Dies kann nur teilweise durch den Gebrauch von Superzellen (Kap. 2.4.4) wettgemacht werden, da sehr genaue Rechnungen an niedrigsymmetrischen Strukturen auf Superzellen beschränkt sind, die Volumina von etwa  $1000 \text{ \AA}^3$  nicht signifikant überschreiten. Trotz alledem erlauben es Superzellen, lokale Struktureffekte zu untersuchen, und dies soll hier gezeigt werden.

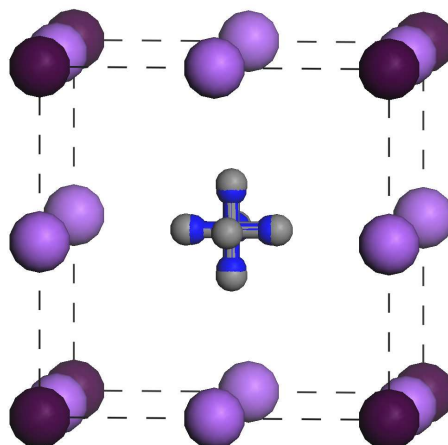


Abbildung 4.14: Experimentell bestimmte  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ -Struktur [Müller und Jansen, 1990], in der die  $\text{CN}^-$  Anionen über sechs statistisch gleichwertige Orientierungen verteilt sind (groß und dunkelgrau: O, groß und hellgrau: Na, klein und dunkelgrau: N, klein und hellgrau: C).

#### 4.4.2 Details zur Durchführung der Rechnungen

Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket CASTEP (Kap. 2.4.5) durchgeführt, wobei zur Approximation der Austausch- und Korrelationseffekte die PBE Version der GGA herangezogen wurde. Es wurden ultraweiche Pseudopotentiale mit einer Cut-Off-Energie von 410 eV für die ebenen Wellen verwendet, während die Anzahl der  $k$ -Punkte so gewählt wurde, dass diese sich in einem Abstand von weniger als  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  befinden. Die entsprechenden Wellenvektoren wurden nach dem Schema von Monkhorst und Pack [1976] gewählt. Nach der letzten Iteration waren die verbleibenden Kräfte auf die Atome geringer als  $0.005 \text{ eV/\AA}$  und der verbleibende Stress geringer als 0.01 GPa.

Diese extrem genauen Parameter waren notwendig, da - wie bereits in der Einleitung erwähnt - in diesem Kapitel mehrere Superzellen miteinander verglichen werden sollen, die aufgrund der langreichweitigen Ordnung, die durch die periodischen Randbedingungen eingeführt wird, auch als Domänenstrukturen betrachtet werden können. Die kleinste mögliche Einheitszelle - die hier auch als 'Startzelle' bezeichnet werden soll - beinhaltet eine Formeleinheit und ist mit der experimentell bestimmten Struktur identisch, außer dass das  $\text{CN}^-$  Anion auf nur eine der sechs möglichen Orientierungen gesetzt wurde (Abb. 4.15). Im Vergleich zu dem ungeordneten makroskopischen Kristall kann dieses Modell als eine einzige unendlich große Domäne beschrieben werden, in der alle  $\text{CN}^-$  Anionen dieselbe Orientierung besitzen.

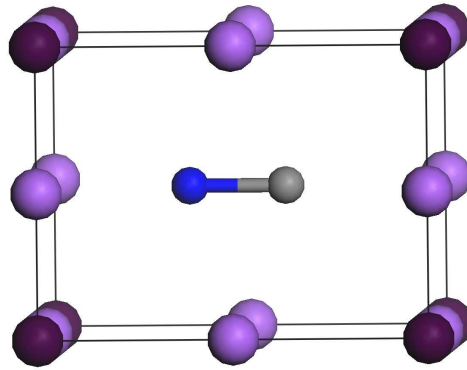


Abbildung 4.15:  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$  Startzelle. Hier wurde das  $\text{CN}^-$  Anion auf nur eine der sechs möglichen Orientierungen gesetzt, um eine Kristallstruktur zu kreieren, in der alle  $\text{CN}^-$  Anionen identisch orientiert sind (groß und dunkelgrau: O, groß und hellgrau: Na, klein und dunkelgrau: N, klein und hellgrau: C).

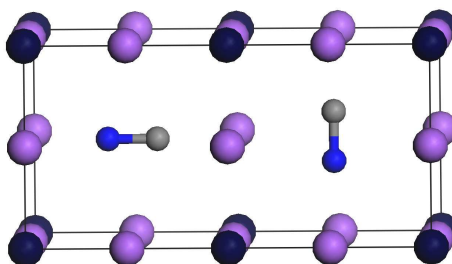
Um den Text übersichtlich gestalten zu können, soll hier ein Benennungsschema eingeführt werden, in der diese Struktur als '3dd' (three-dimensional-domain) Struktur zu bezeichnen ist.

Ausgehend von dieser Struktur wurde eine Reihe verschiedener Superzellen konstruiert, die zunehmend komplexe Orientierungsmuster der  $\text{CN}^-$  Anionen besitzen (z.B. Abb. 4.16, Abb. 4.17). Zum Beispiel würden Elementarzellen, in denen zwei benachbarte  $\text{CN}^-$  Anionen normal zueinander orientiert sind ( $\uparrow \leftarrow$ ), einen Kristall ergeben, in dem die  $\text{CN}^-$  Anionen schichtweise parallel zur  $a$ - und  $c$ -Achse orientiert sind. Dies ist mit einem Domänenkristall gleichzusetzen, in dem jede Schicht eine Domäne darstellt (Abb. 4.16) und die daher als '2dd' (two-dimensional-domain) Struktur bezeichnet werden soll. Die Domänen in Kristallen mit Elementarzellen wie in Abb. 4.17 können als säulenartig beschrieben werden und heißen daher '1dd' (one-dimensional-domain), und ein Kristall, in dem alle  $\text{CN}^-$  Anionen zufällig verteilt sind und wo keine benachbarten  $\text{CN}^-$  Anionen dieselbe Orientierung aufweisen, soll schließlich als '0dd' (zero-dimensional domain) Struktur bezeichnet werden.

Da die vorhandenen Computerressourcen beschränkt waren, war die größte konstruierte Superzelle 2x2x2 mal so groß wie die Startzelle (Abb. 4.18). Wie man sehen wird, war dies durchaus ausreichend, um die bevorzugte Orientierung der  $\text{CN}^-$  Anionen in  $\text{Na}_3\text{OCN}$  zu finden.



Cell:



Crystal:

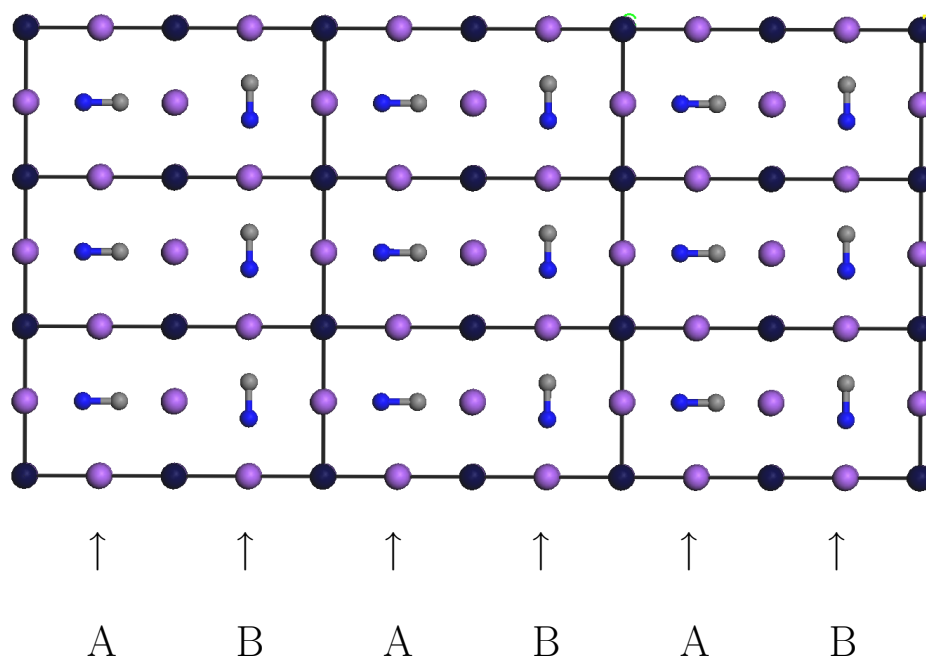


Abbildung 4.16: Einheitszelle, in der zwei benachbarte  $\text{CN}^-$  Anionen normal aufeinander stehen. Durch die periodischen Randbedingungen entsteht ein Kristall, der aus sich abwechselnden Domänen A und B besteht. Innerhalb einer Domäne sind alle  $\text{CN}^-$  Anionen gleich orientiert, während sich die Domänen selbst durch die unterschiedliche Ausrichtung der  $\text{CN}^-$  Anionen unterscheiden (groß und dunkelgrau: O, groß und hellgrau: Na, klein und dunkelgrau: N, klein und hellgrau: C).

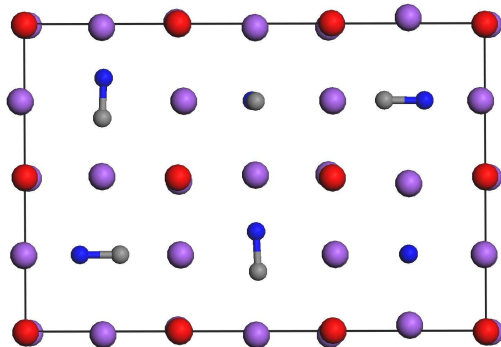


Abbildung 4.17: In einer etwas komplexeren Zelle werden die Domänen, die aus benachbarten  $\text{CN}^-$  Anionen mit derselben Orientierung bestehen, von Schichten auf Spalten reduziert (hier von oben betrachtet: groß und dunkelgrau: O, groß und hellgrau: Na, klein und dunkelgrau: N, klein und hellgrau: C).

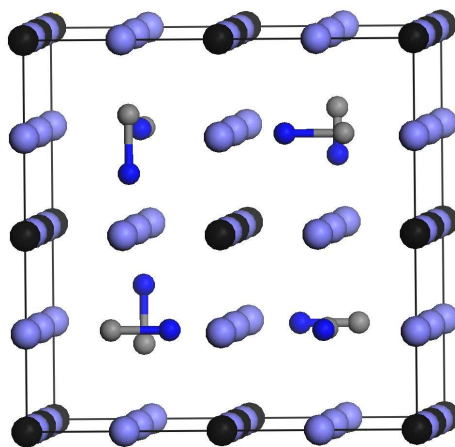


Abbildung 4.18: Größte und komplexeste Superzelle, die als Versuchsstruktur verwendet wurde. Hier stehen alle benachbarten  $\text{CN}^-$  Anionen normal aufeinander (groß und dunkelgrau: O, groß und hellgrau: Na, klein und dunkelgrau: N, klein und hellgrau: C).

### 4.4.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen aller Strukturen finden sich in Tab. 4.12. In allen optimierten Strukturen liegen die berechneten Werte für die C-N Bindungslängen,

Tabelle 4.11: Die optimierten Startstrukturen (Opt. Tetragonal und Opt. Monoklin) im Vergleich zur experimentell bestimmten Struktur [Müller und Jansen, 1990]. In den theoretischen Modellen sind alle  $\text{CN}^-$  Anionen parallel orientiert.

	Experiment	Opt. Tetragonal	Opt. Monoklin
Raumgruppe	$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$	$\text{P4mm}$	$\text{P1m1}$
a [Å]	4.543	4.5226	4.6142
b [Å]	4.543	4.5226	4.6015
c [Å]	4.543	4.7245	4.6146
V [Å <sup>3</sup> ]	93.76	96.64	97.84
c/a	1	1.045	-
$\beta$ [°]	90	90	93.08

$d(\text{C-N})$ , zwischen 1.187 und 1.200 Å, während der experimentelle Wert der ungeordneten Struktur ( $d(\text{C-N})_{\text{exp}} = 1.099(9)$  Å) etwa 10% kleiner ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die kürzere Bindungslänge, von der in der experimentellen Arbeit berichtet wird, auf die Mittelung der Positionen von C und N mit Röntgenmethoden sowie aufgrund der Mittelung durch die thermische Unordnung zurückgeführt werden kann, wie es auch schon für  $\text{NaCN}$  berichtet wurde [Le Sar und Gordon, 1982]. Eine Mulliken Populationsanalyse lieferte einen erwarteten großen Wert von 1.66(2)  $e$  für die kovalenten C-N Bindungen in allen untersuchten Strukturen. Die atomaren Besetzungen zeigen negative Ladungen sowohl für C ( $-0.24 e$ ) als auch für N ( $-0.52 e$ ). Die zweitgrößten Bindungspopulationen sind signifikant kleiner (0.20–0.35  $e$ ) und treten zwischen dem positiv geladenen Na (0.49–0.61  $e$ ) und dem negativ geladenen O ( $-0.90 e$ ) Ionen auf, die die Käfige bilden, in denen die  $\text{CN}^-$  Anionen sitzen. Populationen zwischen C/N und Na/O können bis zu 0.19  $e$  groß werden, scheinen aber nicht mit den relativen Stabilitäten der Strukturen korreliert zu sein, was nun diskutiert werden soll.

Die Geometrieoptimierung der Startzelle, in der die  $\text{CN}^-$  Anionen parallel zur c-Achse angeordnet sind ( $\leftarrow$ ), ergab eine tetragonale Einheitszelle mit  $c/a = 1.0439$ . Rotiert man das Anion in der Startzelle um ein paar Grad aus seiner Position heraus, dreht es sich während der Geometrieoptimierung in die Flächendiagonale ( $\nearrow$ , Abb. 4.19), was eine Energieerniedrigung (d.h. Stabilisierung) um 3.6 kJ/Mol zur Folge hat. Die Ergebnisse finden sich in Tab. 4.11, wo sie mit den experimentellen Daten verglichen werden.

Als nächster Schritt wurde eine 2dd Superzelle mit Symmetrie  $\text{P1m1}$  ( $\uparrow \leftarrow$ , Abb. 4.16) als Versuchszelle für die Geometrieoptimierung benutzt. Hier ergab eine volle Geometrieop-

Tabelle 4.12: Optimierte  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$  Versuchsstrukturen mit steigender Komplexität der Superzellen. Pfeile kennzeichnen die Orientierung der  $\text{CN}^-$  Anionen in der a ( $\uparrow$ ), b ( $\cdot$ ) und c ( $\leftarrow$ ) Richtung in der Reihenfolge ihres Erscheinens. Pfeile, die durch Kommas getrennt sind, bedeuten, dass die  $\text{CN}^-$  Anionen mit der jeweiligen Orientierung über die Elementarzelle verteilt sind. Ein P am Ende der Raumgruppe weist darauf hin, dass die primitive Aufstellung gewählt wurde. Die angegebenen Volumina wurden auf eine Formeleinheit normiert.

Zelle	Orient.	Raumgruppe	V ( $\text{\AA}^3$ )	a ( $\text{\AA}$ )	b ( $\text{\AA}$ )	c ( $\text{\AA}$ )	$\alpha$ ( $^\circ$ )	$\beta$ ( $^\circ$ )	$\gamma$ ( $^\circ$ )	$\Delta E$ (kJ/Mol)	$\epsilon_{ss}$
1x1x1	$\leftarrow$	$P4mm$	96.73	4.525	4.525	4.724	90	90	90	-0.12	0.0353
1x1x2	$\uparrow \downarrow$	$Pcmm$	96.37	4.710	4.523	9.046	90	90	90	0	0.0334
1x1x1	$\swarrow$	$P1$	97.84	4.602	4.615	4.614	93.08	90	90	-3.60	0.0381
1x1x2	$\uparrow \cdot$	$Ama2P$	97.50	4.631	4.631	9.091	90	89.80	90	-6.77	0.0154
1x1x2	$\uparrow \leftarrow$	$P1m1$	97.93	4.662	4.554	9.226	90	90.60	90	-5.92	0.0182
1x1x2	$\swarrow \uparrow$	$P1$	98.02	9.255	4.611	4.596	91.83	89.82	90.56	-6.56	0.0242
1x1x3	$\uparrow \cdot \leftarrow$	$P1$	96.50	4.606	4.591	13.693	89.48	90.20	89.98	-6.92	0.0094
1x2x3	$\uparrow, \cdot, \leftarrow$	$P1$	95.99	4.616	9.129	13.668	90.06	90.07	90.01	-9.76	0.0101
2x2x2	$\uparrow, \cdot$	$P4mcc$	95.38	9.172	9.172	9.070	90	90	90	-9.38	0.0109
2x2x2	$\uparrow, \cdot, \leftarrow$	$C1c1P$	95.45	9.155	9.155	9.111	90.09	90.09	90.00	-11.49	0.0042

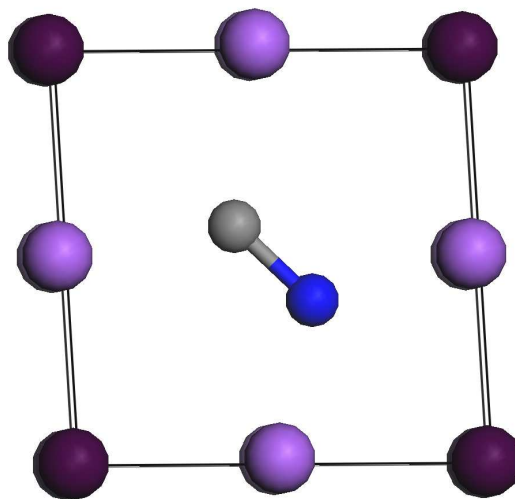


Abbildung 4.19: Wenn das  $\text{CN}^-$  Anion der 3dd Versuchsstruktur um ein paar Grad aus der hochsymmetrischen Orientierung gedreht wird, resultiert die Geometrieoptimierung in einer monoklinen Zelle, in der sich das  $\text{CN}^-$  Anion in der Flächendiagonale befindet.

timierung lediglich eine leichte Rotation der  $\text{CN}^-$  Anionen aus ihrer ursprünglichen Position heraus, während die Symmetrie monoklin blieb, was bedeutet, dass die Spiegelebene erhalten blieb, da die  $\text{CN}^-$  Anionen nur innerhalb der Ebene rotierten. Die totale Energie dieser Struktur ist etwa 6 kJ/Mol niedriger als die der tetragonalen Struktur. Daher ist die Stabilität auch höher als die der monoklinen 3dd Zelle. In Anbetracht der Ergebnisse, die für die Startzelle erhalten wurden, wurde auch eine 2dd Superzelle mit Symmetrie  $P1$  optimiert, in der beide  $\text{CN}^-$  Anionen entlang einer Flächendiagonale angeordnet sind. Auch hier konnte eine Rotation der  $\text{CN}^-$  Anionen aus ihrer Anfangsposition heraus beobachtet werden, was zu einer Struktur führte, die innerhalb der Rechengenauigkeit dieselbe totale Energie hatte wie die andere 2dd Zelle, jedoch unterschiedliche Atompositionen von C und N. Die Geometrieoptimierung ergab also abhängig von der Orientierung der  $\text{CN}^-$  Anionen in der Startstruktur verschiedene relaxierte Strukturen mit sehr ähnlichen totalen Energien. Dies weist darauf hin, dass es mehrere lokale Minima in der Born-Oppenheimer Hyperfläche gibt. Während die hier durchgeführten Rechnungen zeigen, dass eine ausgelenkte Position der  $\text{CN}^-$  Anionen zu einem Energieminimum gehört, scheint der Grad der Auslenkung mit zunehmendem Volumen der Superzelle zu sinken. Wegen der Limitierung durch die vorhandenen Computerressourcen konnten dies nicht für die größte der Zellen überprüft werden. Wie aber die Diskussion zeigen wird, werden die Energien des Systems von der Dimensiona-

lität der Domänen bestimmt und nicht von der exakten Orientierung der  $\text{CN}^-$  Anionen. Dies geht aus Abb. 4.20 hervor, wo eine zunehmende Unordnung der  $\text{CN}^-$  Anionen zu zunehmender Stabilität führt. Alle berechneten 2dd Versuchsstrukturen, in denen zwei benachbarte  $\text{CN}^-$  Anionen normal aufeinander stehen ( $\uparrow \leftarrow$ ,  $\uparrow \cdot$ ,  $\uparrow \cdot \leftarrow$ ) haben eine um etwa 6-7 kJ/Mol geringere totale Energie als die tetragonale Struktur und sind damit auch stabiler als die monokline Zelle. Andererseits hatte eine antiparallele Orientierung der  $\text{CN}^-$  Moleküle ( $\uparrow \downarrow$ ) keinen Effekt auf die totale Energie. Technische Schwierigkeiten verhinderten dagegen die vollständige Optimierung von Strukturen, in denen benachbarte  $\text{CN}^-$  Anionen antiparallel und einander zugewandt ( $\rightarrow \leftarrow$ ) waren, und hinterließen eine Restspannung von  $\approx 1$  GPa auf die betreffende Achse. Konsequenterweise war die stabilste berechnete Struktur diejenige, in der *alle* benachbarten  $\text{CN}^-$  Anionen normal aufeinander stehen und die entsprechend eine Odd Struktur aufweist (Abb. 4.18).

Um sicherzugehen, dass keine künstliche (d.h. durch die Rechenmethode bedingte) Abhängigkeit der totalen Energie vom Volumen der Elementarzelle vorliegt, wurden zwei Testrechnungen durchgeführt: Erstens eine single-point-energy (SPE) Rechnung an einer  $2 \times 2 \times 2$  Superzelle, in der alle  $\text{CN}^-$  Anionen parallel angeordnet sind und die dieselbe Symmetrie hat wie die Startzelle ( $P4mm$ ). Die totale Energie, die für diese Struktur erhalten wurde, unterschied sich um lediglich 0.022 kJ/Mol von der totalen Energie der Startzelle, was einen wesentlich geringeren Unterschied darstellt als zwischen den verschiedenen Domänengruppen ( $\approx 3$  kJ/Mol) und zwischen verschiedenen Strukturen innerhalb einer Domänengruppe ( $\approx 0.3$  kJ/Mol). Zweitens wurde ein Satz SPE Rechnungen an der optimierten Startzelle mit einer sich kontinuierlich ändernden Dichte des  $k$ -Punkt Netzes durchgeführt, um den absoluten Konvergenzfehler zu ermitteln. Die so ermittelte Zahl lag sogar etwas unter 0.02 kJ/Mol, was die Verlässlichkeit der Ergebnisse zusätzlich bestärkt.

Um zusätzlich zu veranschaulichen, in welchem Ausmaß die statistische Verteilung der  $\text{CN}^-$  Anionen zu einer Reduktion der Abweichung von der pseudokubischen Zelle führt, wurde die skalare spontane Verzerrung  $\epsilon_{ss}$  für alle optimierten Strukturen berechnet:

$$\epsilon_{ss} = \sqrt{\sum_{i,j} e_{ij}^2} \quad (4.1)$$

Die jeweiligen Verzerrungskomponenten wurden auf Basis der Gleichungen von Schlenker et al. [1978] und Carpenter et al. [1998] ermittelt. Der Gitterparameter  $a_0$  der erforderlichen kubischen Hochsymmetriephase wurde als dritte Wurzel des molaren Volumens für jede Domänenstruktur angenommen:

$$a_0 = \sqrt[3]{V/f.u..} \quad (4.2)$$

Da die hochsymmetrische Phase kubisch ist, vereinfachen sich die Formeln zur Berechnung der  $e_{ij}$  folgendermaßen:

$$e_{11} = \frac{a \sin \gamma}{a_0} - 1 \quad (4.3)$$

$$e_{22} = \frac{b}{a_0} - 1 \quad (4.4)$$

$$e_{33} = \frac{c \sin \alpha \sin \beta^*}{a_0} - 1 \quad (4.5)$$

$$e_{23} = \frac{c \cos \alpha}{2a_0} \quad (4.6)$$

$$e_{13} = \frac{-c \sin \alpha \cos \beta^*}{2a_0} \quad (4.7)$$

$$e_{12} = \frac{a \cos \gamma}{2a_0}. \quad (4.8)$$

Abb. 4.20 zeigt, dass die Abhängigkeit der totalen Energie von  $\epsilon_{\text{ss}}$  gut als linear beschrieben werden kann. Abb. 4.20 zeigt auch, dass die Änderungen in der totalen Energie innerhalb einer Domänengruppe viel kleiner ist als der Unterschied in der totalen Energie zwischen Strukturen mit Domänen unterschiedlicher Dimensionalität. Eine Erweiterung der Geraden zu  $\epsilon_{\text{ss}} = 0$  (also einer komplett 'kubischen' Zelle) würde eine Energiedifferenz von 11.7 kJ/Mol zwischen der 'kubischen' Zelle (Abb. 4.14) und der Startzelle (Abb. 4.15) ergeben. Phasenübergangstemperaturen können grob von einem ungefähren Gleichsetzen der Ordnungsenergie mit der thermischen Energie nach dem Energiegleichverteilungssatz der statistischen Mechanik abgeschätzt werden. Dies würde auf einen Ordnungsübergang bei grob 1400K für  $\text{Na}_3\text{OCN}$  hinweisen. Daher kann der Schluss gezogen werden, dass die ungeordneten  $\text{CN}^-$  Anionen, die bei 120K beobachtet werden, sehr wahrscheinlich in Domänenzuständen ähnlich den hier berechneten gefroren sind.

#### 4.4.4 Zusammenfassung

Die Rechnungen zeigten, dass die Grundstruktur von  $\text{Na}_3\text{OCN}$  statisch ungeordnet ist, wie bereits von Müller und Jansen [1990] nach der Durchführung von Röntgenexperimenten vermutet wurde. Dieses Ergebnis ist in Anbetracht des Verhaltens von reinen Alkalicyaniden unerwartet [Höchli et al., 2002]. Das ungeordnete  $\text{CN}^-$  Untergitter kann als Orientierungsglas ohne langreichweitige Ordnung betrachtet werden. Diese Unordnung scheint durch die

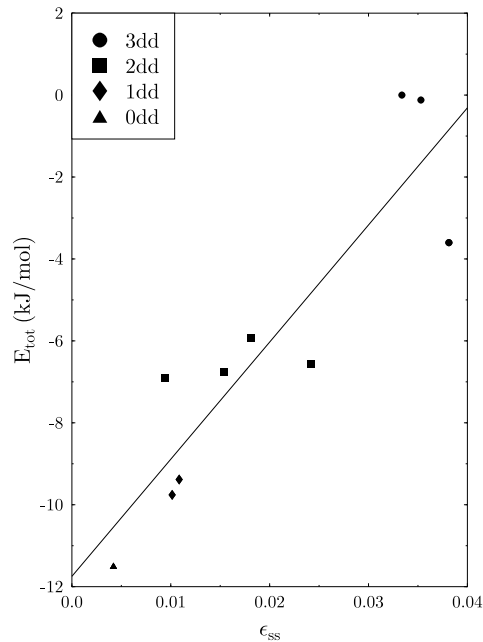


Abbildung 4.20: Lineare Abhängigkeit der totalen Energie  $E_{tot}$  von der skalaren spontanen Verzerrung  $\epsilon_{ss}$  der Versuchsstrukturen. Die Gerade ist eine Anpassung an die Datenpunkte nach der Methode der kleinsten Quadrate und zeigt, dass eine vollständig ungeordnete, 'kubische' Struktur etwa 11.7 kJ/Mol stabiler ist als eine vollständig geordnete.

Minimierung der lokalen Verzerrung stabilisiert zu werden. Die Existenz der ungeordneten Grundstruktur von  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$  ist auch typisch für den Fall der  $\text{K}(\text{CN}, \text{Br})$  Mischkristalle, die beim Kühlen ebenfalls kubisch bleiben [Rowe et al., 1998]. Leider sind bisher neben der Strukturbestimmung nur Hochtemperaturstudien an den thermischen und elektrischen Eigenschaften von  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$  durchgeführt worden [Jansen et al., 1992, Müller und Jansen, 1990]. Dort wurde gezeigt, dass es in  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$  einen endothermen Phasenübergang bei etwa 220 °C gibt. Dieser führt zu einem signifikanten Anstieg der Ionenleitfähigkeit und wird mit einem Zunehmen der dynamischen Unordnung und einem 'Teilschmelzen' des Natriumsubgitters assoziiert [Jansen et al., 1992]. Diese Interpretation wurde allerdings experimentell noch nicht überprüft. Eine ungeordnete Struktur, so wie sie hier als Grundzustand dargestellt wird, entsteht jedoch eher unwahrscheinlich aus einem gut definierten



endothermen Phasenübergang bei relativ hohen Temperaturen. Eher kann ein kontinuierliches, glasähliches Einfrieren der dynamisch ungeordneten  $\text{CN}^-$  Anionen erwartet werden. Um dies feststellen zu können, wären entweder sehr genaue experimentelle Untersuchungen oder Molekulardynamiksimulationen notwendig.



# Kapitel 5

## Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden zwei Idealkristallsysteme und drei Systeme, die im weitesten Sinne als Domänenkristalle zu bezeichnen sind, mit quantenmechanischen Methoden untersucht. Dabei wurden je nach System unterschiedliche Eigenschaften der jeweiligen Kristalle betrachtet. Zusätzlich wurden die berechneten Domänenkristalle jeweils mit entsprechenden Idealkristallen bezüglich ihrer Stabilität verglichen.

Bei den Idealkristallen stand zuerst das druckabhängige Verhalten der Strukturparameter und Bindungseigenschaften von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> im Mittelpunkt. Diese wurden bis zu einem Druck von 20 GPa untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass innerhalb dieses Druckbereichs die Koordinationszahlen der Atome Ba1 und Ba2 von [8] auf [9] bzw. [7+1] auf [8] steigen. Eine manchmal in der Literatur vermutete Induktion zusätzlicher Wasserstoffbrückenbindungen konnte dagegen nicht bestätigt werden. Zusätzlich wurden die elastischen Konstanten von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> nach der in Kap. 2.4.5.2 beschriebenen Methode berechnet. Der daraus erhaltene Kompressionsmodul ( $B = 48.1(4)$  GPa) unterscheidet sich etwas von dem, der an eine EOS angepaßt wurde ( $B = 40.7(1.5)$  GPa), liegt aber noch im Rahmen der zu erwartenden Genauigkeit.

Im nächsten Unterkapitel wurden dann mehrere SHG-aktive und -inaktive Boratkristallstrukturen bezüglich ihrer Bindungseigenschaften betrachtet. Dazu wurde eine ausführliche Mulliken Populationsanalyse durchgeführt. Dabei konnte festgestellt werden, dass die B-O Bindungslängen hauptsächlich von der Koordination des B-Atoms (dreifach oder vierfach) abhängen, während die übernächsten Nachbarn von B für eine 'Feinabstimmung' der Bindungslänge sorgen. Allgemein gilt, dass die Bindungspopulationen mit abnehmender B-O Bindungslänge zunehmen. Ausnahmen bilden lediglich die B-O Bindungen innerhalb der Ringe der durch BO<sub>3</sub> Gruppen zusammengesetzten B<sub>3</sub>O<sub>6</sub> Gruppen von BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, deren Bindungspopulation deutlich niedriger ist als die der anderen BO<sub>3</sub> Bindungen. Desweiteren wurden die elastischen Konstanten von LiB<sub>3</sub>O<sub>5</sub> berechnet und mit experimentellen Ergebnissen aus

Brillouinstreuung [Wang et al., 1995] und Ultraschallmessungen [Wang et al., 1995, Guo et al., 1995], die sich in ihren Komponenten teilweise stark unterscheiden, verglichen. Die berechneten Hauptkomponenten unterscheiden sich dabei um  $< 16\%$  von den Brillouinstreuungsdaten von [Wang et al., 1995], die Nebenkomponten weisen dagegen keine Übereinstimmung mit den experimentellen Daten auf. Aus den  $S$ -Werten von LBO und  $\text{Li}_2\text{O}$  konnten ausserdem der  $S$ - bzw.  $C$ -Wert von  $\text{B}_2\text{O}_3$  ermittelt werden.

Die zweite Hälfte dieser Arbeit beschäftigte sich dann mit der Untersuchung verschiedener Kristalle mit Strukturgradienten und begann mit einer sehr ausführlichen Studie der beiden  $\text{SiO}_2$  Minerale  $\alpha$ -Quarz und Moganit. Die Struktur von Moganit kann - wie in Kap. 4.2 beschrieben - als periodische Brasilianerverzwilligung von Quarz auf Elementarzellen-niveau beschrieben werden [Miehe und Grätsch, 1992]. Es konnte gezeigt werden, dass die Enthalpien, die für eine Brasilianerverzwilligung benötigt werden, zu gering sind, um sie mit gegenwärtigen DFT Rechnungen aufzulösen. Weiters wurde dargestellt, dass man die  $\text{SiO}_4$  Tetraeder in Moganit unter hydrostatischem Druck als quasi-starr betrachten kann. Auch der Kompressionsmechanismus von Moganit konnte bestimmt werden, wobei die Rechnungen zeigten, dass Moganit deutlich kompressibler als Quarz ist. Desweiteren wurden NMR Daten berechnet, die darauf hinweisen, dass die Bindungen in Moganit denen in Quarz sehr ähnlich sind. Das stimmt mit den Ergebnissen der ebenfalls durchgeführten Mulliken Populationsanalyse überein.

Die Studien an Moganit führten in weiterer Folge zur Untersuchung verschiedener  $\text{BeH}_2$ -Polymorphe, da die bisher einzige bekannte  $\text{BeH}_2$  Struktur der von Moganit sehr ähnlich ist und die Frage provozierte, ob sich  $\text{BeH}_2$  ähnlich wie  $\text{SiO}_2$  verhält und in der Form anderer  $\text{SiO}_2$  Modifikationen (meta-)stabil sein könnte. Tatsächlich konnte durch das Untersuchen verschiedener hypothetischer  $\text{BeH}_2$ -Strukturen bezüglich ihrer Stabilitäten, Bindungseigenschaften und des Verhaltens unter Druck gezeigt werden, dass eine ganze Familie von  $\text{BeH}_2$  Phasen, die isostrukturell zu  $\text{SiO}_2$  Phasen sind, stabil sein kann. Eine wichtige Erkenntnis dieser Studie war allerdings auch, dass reine Energievergleiche im athermischen Limit manchmal nicht ausreichend sind, um z.B. die tatsächliche Hochdruckphase einer Substanzgruppe zu ermitteln.

Als letzte Domänenstruktur wurde schließlich  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$  untersucht, das im Antiperowskitstrukturtyp kristallisiert und entweder eine dynamische oder statische Unordnung der  $\text{CN}^-$  Anionen aufweist. Es konnte gezeigt werden, dass die Frage des lokalen strukturellen Verhaltens der  $\text{CN}^-$  Anionen auch mit DFT Rechnungen, die periodische Randbedingungen aufweisen, durch den Gebrauch von Superzellen zu lösen ist. Ein Vergleich verschiedener hypothetischer Domänenstrukturen zeigte, dass die Grundstruktur von  $\text{Na}_3\text{OCN}$  statisch ungeordnet ist. Dieses Ergebnis ist in Anbetracht des Verhaltens von reinen Alkalicyani-

den unerwartet [Höchli et al., 2002]. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die statische Unordnung durch die Minimierung der lokalen Verzerrung stabilisiert wird.

Insgesamt konnte gezeigt werden, dass sich Rechenmethoden, die auf DFT basieren, sehr gut zur Berechnung von Grundzuständen und Strukturen unter hydrostatischem Druck sowie zur Untersuchung von Bindungseigenschaften eignen. Dies gilt im allgemeinen insbesondere unter Verwendung der GGA. Noch nicht ausgereift hingegen scheint das Modul zur Berechnung der elastischen Konstanten zu sein, da vor allem bei Strukturen, die wie Quarz oder Moganit durch sogenannte Rigid Unit Modes (RUM) beschrieben werden können, die zu erwartende Genauigkeit bei lediglich 15% für die Hauptkomponenten bzw. 30% für die Nebenkomponten liegt. Doch auch bei RUM-freien Strukturen wie  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  unterschieden sich die berechneten Kompressionsmoduli, die aus den elastischen Koeffizienten und der EOS abgeleitet wurden, um etwa 20%. Desweiteren konnte am Beispiel von  $\text{BeH}_2$  gezeigt werden, dass manchmal zusätzlich zu Geometrieoptimierung und Energievergleich Phononrechnungen notwendig sind, um sichere Aussagen über die Stabilität einer Struktur treffen zu können. Diese benötigen im allgemeinen zwar beträchtliche Computerressourcen, waren aber an  $\text{BeH}_2$  aufgrund der geringen Anzahl an Elektronen pro Elementarzelle problemlos mit DFT durchzuführen. Relativ neu ist die Möglichkeit, NMR Rechnungen mit DFT Rechnungen unter periodischen Randbedingungen durchführen zu können. Dass diese kürzlich entwickelte Methode von Pickard und Mauri [2001], Profeta et al. [2003] auch auf niedrigsymmetrische Strukturen angewendet werden kann, zeigte die hier durchgeführte Anwendung auf Moganit.

Die Untersuchung von Strukturgradienten mit Dichte-Funktional-Theorie erwies sich als nicht trivial. So waren z.B. die Unterschiede in den totalen Energien der beiden stabilen Strukturen Quarz und Moganit zu gering, um sie mit den zur Verfügung stehenden Methoden auflösen zu können. Allerdings konnte gezeigt werden, dass eine periodische Abfolge von Links- und Rechtsquarz auf Elementarzellenniveau zu einer deutlichen Verringerung des Kompressionsmoduls führt, d.h., die Struktur wird durch die Verzwillingung weicher, während sich die Si-O Bindungseigenschaften in beiden Strukturen praktisch nicht unterscheiden. Auch die Untersuchung des lokalen strukturellen Verhaltens der  $\text{CN}^-$  Anionen konnte - wie oben beschrieben - nur über den Umweg von Superzellen durchgeführt werden. Interessanterweise waren hier aber die Energieunterschiede zwischen der Struktur, die im Experiment beobachtet wurde und die nach den hier durchgeführten Rechnungen stabil ist, und den nicht stabilen Domänenstrukturen relativ hoch. Dies könnte ein Hinweis darauf sein, dass Kristalle mit Strukturgradienten nur dann existieren können, wenn sie sich vom Idealkristall um sehr geringe Energien unterscheiden, die unter der Fehlergrenze der hier angewendeten Methode liegen. Da einerseits absehbar ist, dass die Computerressourcen in

den nächsten Jahren immer weiter zunehmen werden und andererseits auch eine ständige Weiterentwicklung der vorhandenen Programme sowie Neuentwicklungen zu erwarten sind, wird diese Frage hoffentlich bald geklärt werden können.

# Literaturverzeichnis

Accelrys. *CASTEP User Guide*. Accelrys Inc., San Diego, CA, 2003.

M Afzal. Analysis of energy terms affecting the geometry of the BeH<sub>2</sub> and water molecules - a classical interpretation - of the floating spherical gaussian orbital model of molecular structures. *Journal of the Chemical Society Pakistan*, 8(1):1–9, 1986.

M P Allen und D J Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford Science Publications. Oxford University Press, Oxford, 1987.

G Aminoff. XXV. Über die Struktur des Magnesiumhydroxydes. *Zeitschrift für Kristallographie*, 56:506–509, 1921.

E C Ashby und H S Prasad. Alkali Metal 'ate' Complexes and Complex Metal Hydrides of Beryllium. *Inorganic Chemistry*, 14(12):2869–2874, 1975.

N W Ashcroft und N D Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 2001.

T B Bai, A F Koster van Groos, und S Guggenheim. Phase transition, dehydration, and melting relationships of portlandite. *American Mineralogist*, 79:1223–1226, 1994.

Ph Baranek, A Lichanot, R Orlando, und R Dovesi. Structural and vibrational properties of solid Mg(OH)<sub>2</sub> and Ca(OH)<sub>2</sub> - performances of various hamiltonians. *Chemical Physics Letters*, 340:362–369, 2001.

M J Barber und P Becker. Neural network investigation of borate crystal properties. *Zeitschrift für Kristallographie*, 217:205–211, 2002.

H Bärnighausen, H Beck, H W Grueninger, E Th Rietschel, und N Schultz. Neue AB<sub>2</sub>-Strukturtypen mit siebenfach koordiniertem Kation. *Zeitschrift für Kristallographie*, 128(3-6):430, 1969.

H Bärnighausen und W Denzinger. Die Bestimmung der Kristallstruktur von  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> bzw.  $\beta$ -Ba(OD)<sub>2</sub> mittels Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktometrie. *Zeitschrift für Kristallographie*, Suppl. 12:212, 1997.

- H Bärnighausen und N Schultz. Die Kristallstruktur der monoklinen Form von Europium(II)-jodid  $\text{EuJ}_2$ . *Acta Crystallographica*, B25(1104-1110), 1969.
- H Bärnighausen und J Weidlein. Kristalldaten von Strontiumhydroxid  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . *Acta Crystallographica*, 19:1048, 1965.
- S Baroni, P Giannozzi, und A Testa. Green's-Function Approach to Linear Response in Solids. *Physical Review Letters*, 58(18):1861–1864, 1987.
- P Becker. Borate Minerals in Nonlinear Optics. *Advanced Materials*, 10(13):979–992, 1998.
- P Becker. Search for New Nonlinear Optical Materials: A Crystal Chemical Approach. In K Knorr und B Winkler, editors, *Berichte aus Arbeitskreisen der DGK: Future developments in the study of structure-property relations by 'computational crystallography' and experiments*, volume 10, chapter 5, pages 41–49. Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, 2000.
- P Becker. A contribution to borate crystal chemistry: Rules for the occurrence of polyborate anion types. *Zeitschrift für Kristallographie*, 216:523–533, 2001.
- J D Bernal und H D Megaw. The Function of Hydrogen in Intermolecular Forces. *Proceedings of the Royal Society of London*, 151A:384–420, 1935.
- P F Bernath, A Shayesteh, K Tereszchuk, und R Colin. The Vibration-Rotation Emission Spectrum of Free  $\text{BeH}_2$ . *Science*, 297:1323–1324, august 2002.
- F Birch. Finite elastic strain of cubic crystals. *Physical Review*, 71:809–824, 1947.
- F Bloch. Nuclear induction. *Physical Review*, 70:460–474, 1946.
- N Bloembergen. *Nonlinear Optics*. Benjamin, New York, 1965.
- W Borchard-Ott. *Kristallographie*. Springer Verlag, Berlin, 4 edition, 1993.
- L Born und J Zemann. Gitterenergetische Berechnungen an Tonerde-Granaten. *Acta Crystallographica*, 16:1064–1065, 1963.
- M Born und R Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84:457–484, 1927.
- G J Brendel, E M Marlett, und L M Niebylski. Crystalline Beryllium Hydride. *Inorganic Chemistry*, 17(12):3589–3592, 1978.
- D W Brenner, O A Shenderova, J A Harrison, S J Stuart, B Ni, und S B Sinnott. A second-generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:783–802, 2002.



- G O Brunner und D Schwarzenbach. Zur Abgrenzung der Koordinationssphäre und Ermittlung der Koordinationszahl in Kristallstrukturen. *Zeitschrift für Kristallographie*, 133:127–133, 1971.
- P Buck und H Bärninghausen. Kristalldaten von  $\alpha$ -Ba(OH)<sub>2</sub>. *Acta Crystallographica*, B24:1705–1706, 1968.
- A Buljan, P Alemany, und E Ruiz. Electronic Structure and Dynamic Properties of Solid Alkali Cyanides. *Journal of Physical Chemistry A*, 101:1393–1399, 1997.
- L M Bull, B Bussemer, T Anupold, A Reinhold, A Samoson, J Sauer, A K Cheetham, und R Dupree. A High-Resolution <sup>17</sup>O and <sup>29</sup>Si NMR Study of Zeolite Siliceous Ferrierite and ab Initio Calculations of NMR Parameters. *Journal of the American Chemical Society*, 122:4948–4958, 2000.
- L M Bull, A K Cheetham, T Anupold, A Reinhold, A Samoson, J Sauer, B Bussemer, Y Lee, S Gann, J Shore, A Pines, und R Dupree. A High-Resolution <sup>17</sup>O NMR Study of Siliceous Zeolite Faujasite. *Journal of the American Chemical Society*, 120:3510–3511, 1998.
- C W Burnham. The ionic model: Perceptions and realities in mineralogy. *American Mineralogist*, 75:443–463, 1990.
- P C Burns. Borate Clusters and Fundamental Building Blocks Containing Four Polyhedra: Why Few Clusters are Utilized as Fundamental Building Blocks of Structures. *The Canadian Mineralogist*, 33:1167–1176, 1995.
- P C Burns, Grice J D, und F C Hawthorne. Borate Minerals. I. Polyhedral Clusters and Fundamental Building Blocks. *The Canadian Mineralogist*, 33:1131–1151, 1995.
- W R Busing und H A Levy. Neutron Diffraction Study of Calcium Hydroxide. *The Journal Of Chemical Physics*, 26(3):563–568, 1957.
- M A Carpenter, E K H Salje, und A Graeme-Barber. Spontaneous strain as a determinant of thermodynamic properties for phase transitions in minerals. *European Journal of Mineralogy*, 10: 621–691, 1998.
- M Catti, G Ferraris, S Hull, und A Pavese. Static Compression and H Disorder in Brucite, Mg(OH)<sub>2</sub>, to 11 GPa: a Powder Neutron Diffraction Study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22:200–206, 1995.
- M Catti, G Valerio, R Dovesi, und M Causà. Quantum-mechanical calculation of the solid-state equilibrium  $\text{MgO} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{MgAl}_2\text{O}_3$ . *Physical Review B*, 49(20):14179–14187, 1994.
- O Chaix-Pluchery, J Pannetier, J Bouillot, und J C Niepce. Structural prereactional transformations in Ca(OH)<sub>2</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*, 67:225–234, 1987.

- B C Chakoumakos, C-K Loong, und A J Schultz. Low-Temperature Structure and Dynamics of Brucite. *Journal of Physical Chemistry B*, 101:9458–9462, 1997.
- D S Checkmarev, D W Oxtoby, und S A Rice. Test of the universal local pseudopotential for the description of an inhomogeneous metal. *Physical Review B*, 61(15):10116–10124, 2000.
- J R Cheeseman, G W Trucks, T A Keith, und M J Frisch. A comparison of models for calculating nuclear magnetic resonance shielding tensors. *Journal of Chemical Physics*, 104(14):5497, 1996.
- J R Chelikowsky, N Binggeli, und N R Keskar. First principles methods for structural trends in oxides: applications to crystalline silica. *Journal of Alloys and Compounds*, 197:137–144, 1993.
- D S Chemla, J L Oudar, und J Jerphagnon. Origin of the second-order optical susceptibilities of crystalline substituted benzene. *Physical Review B*, 12(10):4534–4546, 1975.
- C Chen. A localized quantal theoretical treatment, based on an anionic coordination polyhedron model, for the EO and SHG effects in crystals of the mixed-oxide types. *Scientia Sinica*, 22(7):756–776, 1979.
- C Chen. A New Type Ultraviolet SHG Crystal -  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. *Scientia Sinica*, 28(8):235–243, 1985.
- C Chen. Development of new nonlinear optical crystals in the borate series. *ACS Symposium Series*, 455:360–379, 1991.
- C Chen und G Liu. Recent advances in nonlinear optical and electro-optical materials. *Annual Review of Materials Science*, 16:203–243, 1986.
- C Chen, Y Wang, B Wu, K Wu, W Zeng, und L Yu. Design and synthesis of an ultraviolet-transparent nonlinear optical crystal Sr<sub>2</sub>Be<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Nature*, 373:322–324, 1995.
- C Chen, Y Wu, und R Li. The anionic group theory of the non-linear optical effect and its applications in the development of new high-quality NLO crystals in the borate series. *International Reviews in Physical Chemistry*, 8(1):65–91, 1989.
- C T Chen. Prediction of non-linear optical borates of the sr<sub>2</sub>b<sub>2</sub>be<sub>2</sub>o<sub>7</sub> type. In *Proceedings of the International Symposium on Laser and Nonlinear Optical Materials*, volume 1, page 103, 1997.
- J Chen, L L Boyer, H Krakauer, und M J Mehl. Elastic constants of NbC and MoN: Instability of B<sub>1</sub>-MoN. *Physical Review B*, 37(7):3295–3298, 1988.
- G Cicotti, D Frenkel, und I R McDonald, editors. *Simulation of Liquids and Solids - Molecular dynamics and Monte Carlo Methods in Statistical Mechanics*. North-Holland Personal Library, Amsterdam, 1990.

- M L Cohen und V Heine. The Fitting of Pseudopotentials and Their Subsequent Application. *Solid State Physics*, pages 37–248, 1970.
- P D’Arco, M Causá, C Roetti, und B Silvi. Periodic Hartree-Fock study of a weakly bonded layer structure: Brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *Physical Review B*, 47(7):3522–3529, 1993.
- B L Davydov, L D Derkacheva, V V Dunina, M E Zhabotinskii, V F Zolin, L G Koreneva, und M A Samokhina. Connection Between Charge Transfer and Laser Second Harmonic Generation. *Soviet Physics - JETP Letters*, 12(1):16–18, 1970.
- P Dawson. The raman spectra of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ca}(\text{OD})_2$ . *Solid State Communications*, 10:41–43, 1972.
- T Demuth, Y Jeanvoine, J Hafner, und J G Angyan. Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 11: 3833–3874, 1999.
- W Denzinger. Die Bestimmung der Kristallstruktur von  $\beta\text{-Ba}(\text{OH})_2$  bzw.  $\beta\text{-Ba}(\text{OD})_2$  durch Röntgen- und Neutronenbeugung an polykristallinen Proben sowie die experimentelle Lokalisierung der Deuteriumatome in  $\alpha\text{-Ba}(\text{OD})_2$ . *Ph. D. thesis, Universität Karlsruhe, Germany*, 1997.
- L Desgranges, G Calvarin, und G Chevrier. Interlayer interactions in  $M(\text{OH})_2$ : a neutron diffraction study of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *Acta Crystallographica*, B52:82–86, 1996.
- L Desgranges, D Grebille, G Calvarin, und G Chevrier. Hydrogen thermal motion in calcium hydroxide:  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . *Acta Crystallographica*, B49:812–817, 1993.
- H G Dick und A W Overhauser. Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. *Physical Review*, 112(1):90–103, 1958.
- J D Dill, P R Schleyer, J S Binkley, und J A Pople. Molecular Orbital Theory of the Electronic Structure of Molecules. 34. Structures and Energies of Small Compounds Containing Lithium or Beryllium. Ionic, Multicenter, and Coordinate Bonding. *Journal of the American Chemical Society*, 99(19):6159–6173, 1977.
- G Dolino. The  $\alpha$ -inc- $\beta$  transitions of quartz: A century of research on displacive phase transitions. *Phase Transitions*, 21:59–72, 1990.
- G Dolino und M Vallade. Lattice Dynamical Behaviour of Anhydrous Silica. In P J Heaney, C T Prewitt, and G V Gibbs, editors, *SILICA: Physical Behaviour, Geochemistry and Materials Applications*, volume 29 of *Reviews in Mineralogy*, chapter 12, pages 403–431. Mineralogical Society of America, 1994.

- T S Duffy, T J Ahrens, und M A Lange. The Shock Wave Equation of State of Brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *Journal of Geophysical Research*, 96(B9):14319–14330, 1991.
- T S Duffy, Y Fei, R J Hemley, und H K Mao. A Raman spectroscopic study of a high-pressure phase transition in brucite. *EOS Spring Meeting*, page 169, 1993.
- T S Duffy, C Meade, Y Fei, H-K Mao, und R J Hemley. High-pressure phase transition in brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *American Mineralogist*, 80:222–230, 1995a.
- T S Duffy, J Shu, H Mao, und R J Hemley. Single-Crystal X-ray Diffraction of Brucite to 14 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22:277–281, 1995b.
- D Durand, L C Scavarda do Carmo, und F Lüty. Raman and infrared studies of the  $\text{CN}^-$  stretching mode anharmonicity and its relation to phase transitions in pure alkali cyanides. *Physical Review B*, 39(9):6096–6110, 1989.
- H Effenberger, C L Lengauer, und E Parthe. Trigonal  $\text{b}_2\text{o}_3$  with higher space-group symmetry: results of a reevaluation. *Monatshefte für Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 132:1515–1517, 2001.
- S Ekbundit, K Leinenweber, J L Yarger, J S Robinson, M Verhelst-Voorhees, und G H Wolf. New high-pressure phase and pressure-induced amorphization of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : grain size effect. *Journal of Solid State Chemistry*, 126:300–307, 1996.
- N Elliott und J Hastings. Neutron diffraction investigation of KCN. *Acta Crystallographica*, 14: 1018, 1961.
- P P Ewald. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Annalen der Physik*, 84:253–287, 1921.
- I Farnan, P J Grandinetti, J H Baltisberger, J F Stebbins, U Werner, M A Eastman, und A Pines. Quantification of the disorder in network-modified silicate-glasses. *Nature*, 358(6381):31–35, 1992.
- Y Fei und H Mao. Static Compression of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  to 78 GPa at High Temperature and Constraints on the Equation of State of Fluid  $\text{H}_2\text{O}$ . *Journal of Geophysical Research*, 98(B7):11875–11884, 1993.
- R P Feynman. Forces in Molecules. *Physical Review*, 56:340–343, 1939.
- R P Feynman, R B Leighton, und M L Sands. *Quantenmechanik*. Oldenbourg Verlag, München, 1996.
- R P Feynman, F L Vernon, und R W Hellwarth. Geometrical representation of the Schrodinger Equation for solving master problems. *Journal of Applied Physics*, 28(1):49–52, 1957.

- T H Fischer. General Methods for Geometry. *Journal of Physical Chemistry*, 96(24):9768–9774, 1992.
- O W Flörke, U Flörke, und U Giese. Moganite: A new microcrystalline silica-mineral. *Neues Jahrbuch der Mineralogie, Abhandlungen*, 149(3):325–336, 1984.
- O W Flörke, J B Jones, und H-U Schmincke. A new microcrystalline silica from Gran Canaria. *Zeitschrift für Kristallographie*, 143:156–165, 1976.
- G P Francis und M C Payne. Finite basis set corrections to total energy pseudopotential calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2:4395–4404, 1990.
- A Friedrich. *Pressure- and temperature behaviour of hydroxides and hydrous minerals: structure, compressibility and phase transitions*. PhD thesis, ETH No 14488, 2002.
- A Friedrich, M Kunz, R Miletich, und P Pattison. High-pressure behavior of  $M(\text{OH})_2$ ,  $M = \text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ , compounds: Phase transitions and bulk modulus. *submitted*, 2002.
- A Friedrich, M Kunz, und E Suard. Temperature-dependent neutron powder diffraction study of the  $\text{Ba}(\text{OD})_2$  polymorphs: a new low temperature phase. *Acta Crystallographica*, B57:747–758, 2001.
- R Fröhlich. Crystal structure of the low-temperature form of  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . *Zeitschrift für Kristallographie*, 168:109–112, 1984.
- A A Frost. A floating spherical gaussian orbital model of molecular structure. iii. first-row atom hydrides. *Journal of Physical Chemistry*, 72(4):1289–1293, 1968.
- S Froyen und M L Cohen. Structural properties of NaCl and KCl under pressure. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 19:2623–2632, 1986.
- H Fukui, O Ohtaka, T Fujisawa, T Kunisada, T Suzuki, und T Kikegawa. Thermo-elastic property of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  portlandite. *High Pressure Research*, 23(1-2):55–61, 2003a.
- H Fukui, O Ohtaka, T Nagai, T Katsura, K Funakoshi, und W Utsumi. Melting of portlandite up to 6 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27:367–370, 2000.
- H Fukui, O Ohtaka, T Suzuki, und K Funakoshi. Thermal expansion of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  brucite under high pressure and pressure dependence of entropy. *Physics and Chemistry of Minerals*, 30:511–516, 2003b.
- J Gale. General Utility Lattice Program. In B Winkler, editor, *1st Kiel Workshop on the Application of Computer Simulations to Mineralogy*, volume 1 of *Berichte aus den Arbeitskreisen der DGK*, chapter 7, pages 133–200. Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, 1998.

- J D Gale. GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 93(4):629–637, 1997.
- J D Gale und A L Rohl. The General Utility Lattice Program (GULP). *Molecular Simulations*, 29(5):291–341, 2003.
- R Gaspar und R Gaspar. *Ab initio* molecular calculations with pseudopotentials - calculations of double-zeta quality on BeH<sub>2</sub>, BH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. *International Journal of Quantum Chemistry*, 15(6):559–566, 1979.
- R Gaspar und R Gaspar. *Ab initio* molecular calculations with pseudopotentials - higher quality calculations on Li<sub>2</sub>, LiH and BeH<sub>2</sub>. *International Journal of Quantum Chemistry*, 22(2):421–427, 1982.
- P Giannozzi, S de Gironcoli, P Pavone, und S Baroni. *Ab initio* calculation of phonon dispersions in semiconductors. *Physical Review B*, 43(9):7231–7242, 1991.
- A P Giddy, M T Dove, G S Pawley, und V Heine. The Determination of Rigid-Unit Modes as Potential Soft Modes for Displacive Phase Transitions in Framework Crystal Structures. *Acta Crystallographica*, A49:697–703, 1993.
- R F Jr Giese. Hydroxyl orientations in Sr(OH)<sub>2</sub>, an example of a hydrogen atom coordinating a cation. *Zeitschrift für Kristallographie*, 146:205–214, 1977.
- M. J. Gillan. Calculating the properties of materials from scratch. In M. Meyer und V. Pontikis, editors, *Computer Simulation in Materials Science*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991.
- S R Gislason, P J Heaney, E H Ölkens, und J Schott. Kinetic and thermodynamic properties of moganite, a novel silica polymorph. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(6):1193–1204, 1997.
- J Glinnemann, H E King Jr, H Schulz, Th Hahn, S J La Placa, und F Dacol. Crystal structures of the low-temperature quartz-type phases of SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> at elevated pressure. *Zeitschrift für Kristallographie*, 198:177–212, 1992.
- M C Goldberg und J R Jr Riter. Confirmation of the Predicted Hartree-Fock Limit in BeH<sub>2</sub>. *Journal of Physical Chemistry*, 71(9):3111–3112, 1967.
- P Gomes Dacosta, O H Nielsen, und K Kunc. Stress theorem in the determination of static equilibrium by the density functional method. *Journal of Physics C*, 19:3163–3172, 1986.
- X Gonze. First-principles responses of solids to atomic displacements and homogeneous electric fields: Implementation of a conjugate-gradient algorithm. *Physical Review B*, 55(16):10337–10354, 1997.

- X Gonze, D C Allan, und M P Teter. Dielectric Tensor, Effective Charges, and Phonons in  $\alpha$ -Quartz by Variational Density-Functional Theory. *Physical Review Letters*, 68(24):3603–3606, 1992.
- X Gonze, J-M Beuken, R Caracas, F Detraux, M Fuchs, G-M Rignanese, L Sindic, M Verstraete, G Zerah, F Jollet, M Torrent, A Roy, M Mikami, P Ghosez, J-Y Raty, und D C Allan. First-principles computation of material properties: the ABINIT software project. *Computational Materials Science*, 25:478–492, 2002.
- P J Grandinetti, J H Baltisberger, I Farnan, J F Stebbins, U Werner, und A Pines. Solid-State  $^{17}\text{O}$  Magic-Angle and Dynamic-Angle Spinning NMR Study of the  $\text{SiO}_2$  Polymorph Coesite. *Journal of Physical Chemistry*, 99:12341–12348, 1995.
- H Grätsch, C Topalovic, und H Gies. NMR spectra of moganite and chalcedony. *European Journal of Mineralogy*, 6:459–464, 1994.
- C Greaves und M A Thomas. Refinement of the Structure of Deuterated Nickel Hydroxide,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , by Powder Neutron Diffraction and Evidence for Structural Disorder in Samples with High Surface Area. *Acta Crystallographica*, B42:51–55, 1986.
- J D Grice, P C Burns, und F C Hawthorne. Borate Minerals. II. A Hierarchy of Structures Based Upon The Borate Fundamental Building Block. *The Canadian Mineralogist*, 37:731–762, 1999.
- H Grimm und B Dorner. On the mechanism of the  $\alpha$  -  $\beta$  phase transformation in quartz. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 36:407–413, 1975.
- H W Grueninger und H Bärnighausen. Die Kristallstruktur von Strontiumhydroxid  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 368:53–61, 1969.
- R Guo, S A Markgraf, Y Furukawa, M Sato, und A S Bhalla. Pyroelectric, dielectric, and piezoelectric properties of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . *Journal of Applied Physics*, 78(12):7234–7239, 1995.
- J Haines, C Chateau, J M Léger, A Le Sauze, N Diot, R Marchand, und S Hull. Crystal structure of moganite-type phosphorous oxynitride: relationship to other twinned-quartz-based structures. *Acta Crystallographica*, B55:677–682, 1999a.
- J Haines, C Chateau, J M Léger, A Le Sauze, R Diot, N Marchand, und S Hull. Crystal structure of moganite-type phosphorus oxynitride: relationship to other twinned-quartz-based structures. *Acta Crystallographica*, B(55):677–682, 1999b.
- H. Haken und H. C. Wolf. *Atom- und Quantenphysik*. Springer Verlag, Berlin, 2000.
- D R Hamann. Generalized gradient theory for silica phase transitions. *Physical Review Letters*, 76: 660–663, 1996.

- D R Hamann, M Schlüter, und C Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20):1494–1497, 1979.
- K D Hammonds, M T Dove, A P Giddy, V Heine, und B Winkler. Rigid-unit phonon modes and structural phase transitions in framework silicates. *American Mineralogist*, 81(9-10):1057–1079, 1996.
- U Hantsch, B Winkler, und V Milman. The isotypism of  $\text{BeH}_2$  and  $\text{SiO}_2$ : an *ab initio* study. *Chemical Physics Letters*, 378(3-4):343–348, 2003.
- C Hardt, P Vogt, und H Sabrowsky. Preparation and characterization of  $\text{K}_3\text{O}(\text{CN})$ . *Zeitschrift für Naturforschung B*, 46(12):1725–1726, 1991.
- S Haussühl. *Kristallphysik*. Taschentext, 1983.
- S Haussühl. Interpretation of elastic properties of ionic crystals. Validity of a quasi-additive rule? *Zeitschrift für Kristallographie*, 205:215–234, 1993.
- F C Hawthorne, P C Burns, und J D Grice. The crystal chemistry of boron. In E S Grew and L M Anovitz, editors, *BORON: Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, volume 33 of *Reviews in Mineralogy*, pages 41–115. Mineralogical Society of America, 1996.
- E L Head, C E Holley, und S W Rabideau. Di-*t*-butylberyllium and Beryllium Hydride. *Journal of the American Chemical Society*, 79:3687–3689, 1957.
- P J Heaney. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. *Reviews in Mineralogy*, 29:1–40, 1994.
- P J Heaney und J E Post. The widespread distribution of a novel silica polymorph in microcrystalline quartz varieties. *Science*, 255:441–443, 1992.
- P J Heaney, C T Prewitt, und G V Gibbs, editors. *SILICA - Physical Behavior, Geochemistry and Materials Applications*, volume 29 of *Reviews in Mineralogy*. Mineralogical Society of America, 1994.
- V Heine. The Pseudopotential Concept. *Solid State Physics*, 24:1–36, 1970.
- G Heller. A Survey of Structural Types of Borates and Polyborates. *Topics In Current Chemistry*, 21:39–100, 1986.
- H Hellmann. *Einführung in die Quantenchemie*, chapter VIII, page 285. Deuticke, Leipzig, 1937.
- R J Hemley, C T Prewitt, und K J Kingma. High-pressure behaviour of silica. In P J Heaney, C T Prewitt, und G V Gibbs, editors, *SILICA: Physical Behaviour, Geochemistry and Materials*



- Applications*, volume 29 of *Reviews in Mineralogy*, chapter 2, pages 41–81. Mineralogical Society of America, 1994.
- N J Henson, A K Cheetham, und J D Gale. Theoretical calculations on silica frameworks and their correlation with experiment. *Chemistry of Materials*, 6:1647–1650, 1994.
- G Herzberg. *Einführung in die Molekülspektroskopie*. Steinkopff, 1973.
- P Heyliger, H Ledbetter, und S Kim. Elastic constants of natural quartz. *Journal of the Acoustical Society of America*, 114(2):644–650, 2003.
- J Hinze, O Friedrich, und A Sundermann. A Study of Some Unusual Hydrides:  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BeH}_6^+$  and  $\text{SH}_6$ . *Molecular Physics*, 96(4):711–718, 1999.
- K Hippler, S Sitta, R Wortmann, und H Sabrowsky.  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$  - das erste Alkalimetallchalkogenidpseudohalogenid. *Zeitschrift für Naturforschung*, 45b:407–408, 1990.
- U T Höchli, K Knorr, und A Loidl. Orientational glasses. *Advances in Physics*, 51(2):589–798, 2002.
- P Hohenberg und W Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136:B864–B871, 1964.
- R Hohl, editor. *Die Entwicklungsgeschichte der Erde*. Edition Leipzig, 1981.
- R Holler und H Lischka. Coupled-Hartree-Fock Calculations of Susceptibilities and Magnetic Shielding Constants. 1. The 1<sup>st</sup> Row Hydrides  $\text{LiH}$ ,  $\text{BeH}_2$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{HF}$ , and the Hydrocarbons  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$ . *Molecular Physics*, 41(5):1017–1040, 1980.
- C E Jr Holley und J F Lemons. The preparation of the hydrides of magnesium and beryllium. Technical Report LA-1660, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, Los Alamos, New Mexico, 1954.
- F Holuj, M Drozdowski, und M Czajkowski. Brillouin spectrum of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . *Solid State Communications*, 56(12):1019–1021, 1985.
- R P Hosteny und S A Hagstrom. Nonorthogonal configuration interaction study of the ground state of  $\text{BeH}_2$ . *Journal of Chemical Physics*, 58(10):4396–4407, 1973.
- Z Hu, T Higashiyama, M Yoshimura, Y Mori, und T Sasaki. Redetermination of the crystal structure of dipotassium dialuminum borate,  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , a new nonlinear optical material. *Zeitschrift für Kristallographie*, 214:433–434, 1999.
- Z Hu, Y Mori, T Higashiyama, M Yoshimura, Y K Yap, Y Kagebayashi, und T Sasaki.  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$  - A new nonlinear optical crystal. *Proceedings of SPIE*, 3556:156–161, 1998.

- D A Hutchinson. Role of Atomic Valence State Energies in the Determination of Shapes of Hydride Molecules. *Transactions of the Faraday Society*, 58:1669–1678, 1962.
- K Itoh, F Marumo, und Y Kuwano. Beta-Barium Borate Single-Crystal Grown by a Direct Czochal-ski Method. *Journal of Crystal Growth*, 106(4):728–731, 1990.
- M Jansen, C Feldman, und W Müller. Über die quasi-binären Systeme  $\text{NaNO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  und  $\text{NaCN}/\text{Na}_2\text{O}$  - Phasendiagramme und Natrium-Ionenleitung in  $\text{Na}_3\text{O}(\text{NO}_2)$  und  $\text{Na}_3\text{O}(\text{CN})$ . *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 611:7–10, 1992.
- C Jung und H D Lutz. High-pressure Raman studies on laurionite-type hydroxides  $\text{Ba}(\text{OD})\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) and  $\text{Sr}(\text{OD})_2$ . *Journal of Molecular Structure*, 381:15–22, 1996.
- J J Kaufman, L M Sachs, und M Geller. LCAO-MO-SCF Calculations Using Gaussian Basis Functions. II.  $\text{BeH}_2$ . *Journal of Chemical Physics*, 49(10):4369–4378, 1968.
- K J Kingma und R J Hemley. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica. *American Mineralogist*, 79:269–273, 1994.
- A Kirfel und G Will. The Chemical Bonding in Lithium Metaborate,  $\text{LiBO}_2$ . Charge Densities and Electrostatic Properties. *Acta Crystallographica*, B39:175–185, 1983.
- Ch Kittel. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Verlag, München, 1999.
- W Kleber. *Einführung in die Kristallographie*. Verlag Technik, Berlin, 17 edition, 1990.
- L Kleinman und D M Bylander. Efficacious Form for Model Pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 48(20):1425–1428, 1982.
- G Knopp, K Knorr, A Loidl, und S Haussühl. On the phase-transition in  $\text{CsCN}$ . *Zeitschrift für Physik B - Condensed Matter*, 52(3):37–44, 1983.
- W. Kohn und L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, 1965.
- B Koiller, M A Davidovich, L C Scavarda do Carmo, und F Lüty. Electric-dipole ordering in alkali cyanides:  $\text{NaCN}$  and  $\text{KCN}$ . *Physical Review B*, 29(6):3586–3590, 1984.
- Y Kondo, D Schoemaker, und F Lüty. Molecular motion and ordering in rubidium cyanide, studied with dielectric and Raman techniques. *Physical Review B*, 19(8):4210–4216, 1979.
- G Kresse und J Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 6:8245–8257, 1994.

- J Krogh-Moe. Crystal structure of lithium diborate,  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ . *Acta Crystallographica*, 15(3): 190, 1962.
- M B Kruger, Q Williams, und R Jeanloz. Vibrational spectra of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  under pressure. *Journal of Chemical Physics*, 91(10):5910–5915, 1989.
- E. S. Kryachko und E. V. Ludeña. *Energy density functional theory of many-electron systems*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1990.
- M Kunz, K Leinenweber, J B Parise, T-C Wu, W A Bassett, K Brister, D J Weidner, M T Vaughan, und Y Wang. The Baddelyite-type high pressure phase of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . *High Pressure Research*, 14: 311–319, 1996.
- K Laasonen, A Pasquarello, R Car, C Lee, und D Vanderbilt. Car-Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials. *Physical Review B*, 47(16), 1993.
- R C C Lao und J R Jr Riter. Estimate of the Total Energy of the  $\text{BeH}_2$  Molecule. *Journal of Physical Chemistry*, 71(8):2737–2739, 1967.
- F H Larsen und I Farnan.  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  (Q)CPMG-MAS solid-state NMR experiments as an optimum approach for half-integer nuclei having long  $T_1$  relaxation times. *Chemical Physics Letters*, 357(403-408), 2002.
- R Le Sar und R G Gordon. Density-functional theory for the solid alkali cyanides. *Journal of Chemical Physics*, 77(7):3682–3692, 1982.
- J M Léger, J Haines, und C Chateau. The high-pressure behaviour of the mmoganite polymorph of  $\text{SiO}_2$ . *European Journal of Mineralogy*, 13:351–359, 2001a.
- J M Léger, J Haines, C Chateau, G Bocquillon, M W Schmidt, S Hull, F Gorelli, A Lesauze, und R Marchand. Phosphorus oxynitride PON, a silica analogue: structure and compression of the cristobalite-like phase;  $P - T$  phase diagram. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28:388–398, 2001b.
- K Leinenweber. High pressure phase transition in portlandite. *National Synchrotron Light Source Annual Report*, 1993.
- K Leinenweber, D E Parin, U Schülke, M O’Keefe, und R B Von Dreele. The Structure of High Pressure  $\text{Ca}(\text{OD})_2$ -II from Powder Neutron Diffraction: Relationship to the  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{EuI}_2$  Structures. *Journal of Solid State Chemistry*, 132(2):267–273, 1997.
- L Levien, C T Prewitt, und D J Weidner. Structure and elastic properties of quartz at pressure. *American Mineralogist*, 65:920–930, 1980.

- J Li, C-G Duan, Z-Q Gu, und D-S Wang. First-principles calculations of the electronic structure and optical properties of  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CsB}_3\text{O}_5$  and  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystals. *Physical Review B*, 57(12): 6925–6932, 1998.
- E Libowitzky. Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H...O Hydrogen Bond Lengths in Minerals. *Monatshefte für Chemie*, 130:1047–1059, 1999.
- J Liebertz und S Stähr. Zur Tieftemperaturphase von  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ . *Zeitschrift für Kristallographie*, 165:91–93, 1983.
- J Lin, M-H Lee, Z-P Liu, C Chen, und C J Pickard. Mechanism for linear and nonlinear optical effects in  $\beta$  -  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  crystals. *Physical Review B*, 60(19):13380–13389, 1999.
- S Lin, Z Sun, B Wu, und C Chen. The nonlinear optical characteristics of a  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  crystal. *Journal of Applied Physics*, 67:634–638, 1990.
- Z Lin, J Lin, Z Wang, und C Chen. Mechanism for linear and nonlinear optical effects in  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CsB}_3\text{O}_5$ , and  $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ . *Physical Review B*, 63(3):1757–1764, 2000.
- J S Loveday, W G Marshall, R J Nelmes, J M Besson, S Klotz, und G Hamel. High pressure structural studies of hydroxides. *Reviews in High Pressure Science and Technology*, 7:376, 1998.
- J S Loveday, R J Nelmes, S Klotz, J M Besson, und G Hamel. Pressure-Induced Hydrogen Bonding: Structure of  $\text{D}_2\text{S}$  Phase I'. *Physical Review Letters*, 85(5):1024–1027, 2000.
- H Lüke. Die Kristallstruktur von  $\alpha$ -Bariumhydroxid  $\alpha\text{-Ba(OH)}_2$ . *Ph. D. thesis, Universität Karlsruhe, Germany*, 1973.
- F Lüty und J Ortiz-Lopez. Dipolar Reorientation and Order-Disorder Behaviour of Pure and Mixed Alkali Cyanides. *Physical Review Letters*, 50(17):1289–1292, 1983.
- R G A R Maclagan und G W Schnuelle. Valence-Bond Studies of  $\text{AH}_2$  Molecules. I.  $\text{BeH}_2$ . *Journal of Chemical Physics*, 55(12):5431–5435, 1971.
- O Madelung, editor. *Landolt-Börnstein-Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik*, volume 29 of *Neue Serie*. Springer-Verlag, 1992.
- G D Mahajan und B M Deb. A study of electron relaxation in  $\text{BeH}_2$  molecule. *Zeitschrift für Physikalische Chemie - Leipzig*, 263(2):383–386, 1982.
- R Martens und F Freund. The Potential Energy Curve of the Proton and the Dissociation Energy of the  $\text{OH}^-$  Ion in  $\text{Mg(OH)}_2$ . *Physica Status Solidi a*, 37(97), 1976.
- J M L Martin und T J Lee. Accurate *ab initio* quartic force-fields for borane and  $\text{beh}_2$ . *Chemical Physics Letters*, 200(5):502–510, 1992.

- F Mauri, A Pasquarello, B G Pfrommer, Y-G Yoon, und S G Louie. Si-O-Si bond-angle distribution in vitreous silica from first-principles  $^{29}\text{Si}$  NMR analysis. *Physical Review B*, 77(26):5300–5303, 2000.
- F Mauri, B G Pfrommer, und S G Louie. *Ab Initio* Theory of NMR Chemical Shifts in Solids and Liquids. *Physical Review Letters*, 77(26):5300–5303, 1996.
- C Mazzetti und F De Carli. Borati anidri di litio, cadmio, piombo, manganese. *Gazzetta Chimica Italiana*, 56:19–28, 1926.
- C Meade und R Jeanloz. Static Compression of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  at Room Temperature: Observations of Amorphization and Equation of State Measurements to 10.7 GPa. *Geophysical Research Letters*, 17(8):1157–1160, 1990.
- M Mérawa, B Civalleri, P Ugliengo, Y Noël, und A Lichanot. Structural, electronic, and vibrational properties of solid  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , calculated with different Hamiltonians. *Journal of Chemical Physics*, 119(2):1045–1052, 2003.
- M Michaud. Étude du système binaire eau-hydroxyde de baryum. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences Série C*, 262(14):1143–1146, 1966.
- G Miehe, O W Flörke, und H Grätsch. Moganit: Strukturvorschlag für ein neues mikrokristallines  $\text{SiO}_2$ -Mineral. *Fortschritte Mineralogie*, 64:117, 1986.
- G Miehe und H Grätsch. Crystal structure for moganite: a new structure type for silica. *European Journal of Mineralogy*, 4:693–706, 1992.
- G Miehe, O Grätsch, O W Flörke, und H Fueß. Die monokline Kristallstruktur des  $\text{SiO}_2$ -Minerals Moganit. *Zeitschrift für Kristallographie*, 182:183–184, 1988.
- A D Mighell, A Perloff, und S Block. The Crystal Structure of the High Temperature Form of Barium Borate,  $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_4$ . *Acta Crystallographica*, 20:819–823, 1965.
- V Milman und M C Warren. Elasticity of hexagonal BeO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:241–251, 2001a.
- V Milman und M C Warren. Elasticity of hexagonal BeO. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:5585–5595, 2001b.
- V Milman, B Winkler, J A White, C J Pickard, M C Payne, E V Akhmatkaya, und R H Nobes. Electronic structure, properties, and phase stabilities of inorganic crystals: a pseudopotential plane-wave study. *International Journal of Quantum Chemistry*, 77:895–910, 2000.
- R S Mitchell. Polytypism of Cadmium Iodide and its Relationship to Screw Dislocations: I. Cadmium Iodide Polytypes. *Zeitschrift für Kristallographie*, 108:296–315, 1956.

- A V Mitin, G Hirsch, und R J Buenker. Accurate small split-valence 3-21SP and 4-22SP basis sets for the first row atoms. *Chemical Physics Letters*, 259:151–158, 1996.
- MSI. *CASTEP User Guide*. Molecular Simulations Inc., San Diego, CA, 1998.
- H J Monkhorst und J D Pack. Special points for Brillouin-zone integration. *Physical Review B*, 13: 5188–5192, 1976.
- K T Mueller, J H Baltisberger, E W Wooten, und A Pines. Isotropic Chemical shifts and Quadrupolar Parameters for Oxygen-17 Using Dynamic-Angle Spinning NMR. *Journal of Physical Chemistry*, 96:7001–7004, 1992.
- K T Mueller, Y Wu, B F Chmelka, J Stebbins, und A Pines. High-Resolution Oxygen-17 NMR of Solid Silicates. *Journal of the American Chemical Society*, 113:32–38, 1991.
- W Müller und M Jansen. (CN)ONa<sub>3</sub>, Kristallstruktur und Natriumionenleitfähigkeit. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 591:41–46, 1990.
- R S Mulliken. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *The Journal Of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 1955a.
- R S Mulliken. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. II. Overlap Populations, Bond Orders, and Covalent Bond Energies. *The Journal Of Chemical Physics*, 23 (10):1841–1846, 1955b.
- V V Murashov und I M Svishchev. Quartz family of silica polymorphs: Comparative simulation study of quartz, moganite, and orthorhombic silica, and their phase transformations. *Physical Review B*, 57(10):5639–5646, 1998.
- F D Murnaghan. Finite Deformations of an Elastic Solid. *American Journal of Mathematics*, 59: 235–260, 1937.
- T Nagai, T Hattori, und T Yamanaka. Compression mechanism of brucite: An investigation by structural refinement under pressure. *American Mineralogist*, 85:760–764, 2000a.
- T Nagai, T Ito, T Hattori, und T Yamanaka. Compression mechanism and amorphization of portlandite, Ca(OH)<sub>2</sub>: structural refinement under pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27:462–466, 2000b.
- A Navrotsky, I Petrovic, Y Hu, C-Y Chen, und M A Davis. Little energetic limitation to microporous and mesoporous materials. *Microporous Materials*, 4:95–98, 1995.
- F Nogueira, C Fiolhais, J He, J P Perdew, und A Rubio. Transferability of a local pseudopotential based on solid-state electron density. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8:287–302, 1996.

- F Nogueira, C Fiolhais, und J P Perdew. Trends in the properties and structures of the simple metals from a universal local pseudopotential. *Physical Review B*, 59(4):2570–2578, 1999.
- J F Nye. *Physical Properties of Crystals*. Oxford Science Publications, 1990.
- H O’Daniel, F Zigan, R Rothbauer, und H J Bartl, H andn Kuzel. Neutronenbeugungs-Untersuchungen von Brucit  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OD})_2$  und von Bayerit  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}(\text{OD})_3$ . *Acta Crystallographica*, S21(5.82):A66, 1966.
- J Ortiz-Lopez und F Lüty. Optical studies of thermal cycling and hysteresis effects in elastic order-disorder phase transformations. I. Pure alkali-metal cyanide crystals. *Physical Review B*, 37(10):5452–5460, 1988.
- J Ortiz-Lopez, M Siu Li, und F Lüty. Dielectric Studies of  $\text{CN}^-$  Dipolar Reorientation and Order/Disorder Behaviour. I. Pure Alkali-Cyanide Crystals. *physica status solidi (b)*, 199:245–264, 1997.
- J L Oudar und D S Chemla. Theory of Second-Order Optical Susceptibilities of Benzene Substitutes. *Optics Communications*, 13(2):164–168, 1975.
- J L Oudar und H Le Person. Second-Order Polarizabilities of Some Aromatic Molecules. *Optics Communications*, 15(2):258–262, 1975.
- A W Overhauser. Crystal Structure of Lithium Beryllium Hydride. *Physical Review B*, 35(1):411–414, 1987.
- J B Parise, H Cox, H Kagi, R Li, W Marshall, J S Loveday, und S Klotz. Hydrogen Bonding in  $\text{M}(\text{OD})_2$  Compounds Under Pressure. *Review of High Pressure Science and Technology*, 7:211–216, 1998a.
- J B Parise, K Leinenweber, D J Weidner, K Tan, und R B Von Dreele. Pressure-induced H bonding: Neutron diffraction study of brucite,  $\text{Mg}(\text{OD})_2$ , to 9.3 GPa. *American Mineralogist*, 79:193–196, 1994.
- J B Parise, B Theroux, R Li, J S Loveday, W G Marshall, und S Klotz. Pressure dependence of hydrogen bonding in metal deuterioxides: a neutron powder diffraction study of  $\text{Mn}(\text{OD})_2$  and  $\beta\text{-Co}(\text{OD})_2$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, 25:130–137, 1998b.
- R. G. Parr und W. Yang. *Density functional theory of molecules and atoms*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- E Parthé. Calculation of the  $\text{BO}_3$  triangle to  $\text{BO}_4$  tetrahedron ratio in borates. *Zeitschrift für Kristallographie*, 217:179–200, 2002.

- E Parthé. New examples of crystallized and amorphous borates where the ratio of  $\text{BO}_3$  triangles to  $\text{BO}_4$  tetrahedra can be calculated from the chemical formula. *Journal of Alloys and Compounds*, 367:126–131, 2004.
- D E Partin, M O’Keefe, und R B Von Dreele. Crystal Structure and Profile Fitting of  $\text{Mg}(\text{OD})_2$  by Time-of-Flight Neutron Diffraction. *Journal of Applied Crystallography*, 27:581–581, 1994.
- D E Partin und M O’Keeffe. The Crystal Structure of  $\text{Sr}(\text{OD})_2$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 119:157–160, 1995.
- A Pavese, M Catti, G Ferraris, und S Hull. P-V equation of state of portlandite,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , from powder neutron diffraction data. *Physics and Chemistry of Minerals*, 24:85–89, 1997.
- M C Payne, M P Teter, D C Allan, T A Arias, und J D Johannopoulos. Iterative minimisation techniques for ab initio total energy calculations - molecular dynamics and conjugate gradients. *Review of Modern Physics*, 64:1045–1097, 1992.
- J. P. Perdew, K. Burke, und M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77:3865–3868, 1996.
- J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, und C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46:6671–6687, 1992.
- H E Petch. The hydrogen positions in portlandite,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , as indicated by the electron distribution. *Acta Crystallographica*, 14:950–957, 1961.
- I Petrovic, P J Heaney, und A Navrotsky. Thermochemistry of the new silica polymorph moganite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23:119–126, 1996.
- B Pfrommer, D Raczkowski, A Canning, und S G Louie. PARATEC (PARAllel Total Energy Code). Lawrence Berkeley National Laboratory (with contributions from Mauri, F und Cote, M und Yoon, Y und Pickard, C und Haynes, P). For more info see [www.nersc.gov/projects/paratec](http://www.nersc.gov/projects/paratec).
- B G Pfrommer und Coté. Relaxation of crystals with the quasi-Newton method. *Journal of Computational Physics*, 131:233–240, 1997.
- B G Pfrommer, J Demmel, und H Simon. Unconstrained Energy Functionals for Electronic Structure Calculations. *Journal of Computational Physics*, 150:287–298, 1999.
- E Philippot, D Palmier, M Pintard, und A Goiffon. A General Survey of Quartz and Quartz-like Materials: Packing Distortions, Temperature and Pressure Effects. *Journal of Solid State Chemistry*, 123:1–13, 1996.



- C J Pickard. The planewave pseudopotential method. In B Winkler, editor, *Berichte aus Arbeitskreisen der DGK: 2<sup>nd</sup> Kiel Workshop on the Applications of Computer Simulations to Crystallography*, volume 4 of *Berichte aus den Arbeitskreisen der DGK*, chapter 2, pages 37–66. Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, 1998.
- C J Pickard. Personal note, 2003.
- C J Pickard und F Mauri. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Physical Review B*, 63:245101–1–13, 2001.
- L Pollack, J P Perdew, J He, M Marques, F Nogueira, und C Fiolhais. Tests of a density-based local pseudopotential for sixteen simple metals. *Physical Review B*, 55(23):15544–15551, 1997.
- M Profeta, F Mauri, und C J Pickard. Accurate First Principles Prediction of  $^{17}\text{O}$  NMR Parameters in  $\text{SiO}_2$ : Assignment of the Zeolite Ferrierite Spectrum. *Journal of the American Chemical Society*, 125(2):541–548, 2003.
- P Pulay. *Ab initio* calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory. *Molecular Physics*, 17(2):197–204, 1969.
- S F Radaev, B A Maximov, V I Simonov, B V Andreev, und V A D'yakov. Deformation density in Lithium Triborate,  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ . *Acta Crystallographica*, B(48):154–160, 1992.
- S F Radaev, L A Muradyan, L F Malakhova, Y V Burak, und V I Simonov. Atomiv structure and electron density of lithium tetraborate,  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_4$ . *Kristallografiya*, 34:1400–1407, 1989.
- S Raugei, P L Silvestrelli, und M Parrinello. Pressure-induced frustration and disorder in  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  and  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . *Physical Review Letters*, 83(11):2222–2225, 1999.
- P W Richter und C W F T Pistorius. Pressure Dependence of the CsCN I/II Transition. *Journal of Chemical Physics*, 54(12):5436–5437, 1971.
- J M Rowe, J J Rush, D G Hinks, und S Susman. Neutron Scattering Study of the Dynamics of  $(\text{KCN})_{0.5}(\text{KBr})_{0.5}$ . *Physical Review Letters*, 43(16):1158–1161, 1998.
- J M Rowe, J J Rush, und F Lüty. Crystal structure of rubidium cyanide at 4K determined by neutron powder diffraction. *Physical Review B*, 29(4):2168–2170, 1984.
- J M Rowe, J J Rush, und E Prince. Neutron diffraction study of the structure and phase transitions of alkali cyanide crystals. *Journal of Chemical Physics*, 66(11):5147–5149, 1977.
- D Sanchez-Portal, E Artacho, und J M Soler. Projection of plane-wave calculations into atomic orbitals. *Solid State Communications*, 95(10):685–690, 1995.

- G Sastre und J D Gale. Derivation of an Interatomic Potential for Germanium- and Silicon-Containing Zeolites and Its Application to the Study of the Structures of Octadecasil, ASU-7, and ASU-9 Materials. *Chemistry of Materials*, 15:1788–1796, 2003.
- J L Schlenker, G V Gibbs, und M B Boisen. Strain-Tensor Components Expressed in Terms of Lattice-Parameters. *Acta Crystallographica A*, 34:52–54, 1978.
- H H Schmidtke und H Preuss. Die Walsh'sche Regel im Rahmen der MO-LCAO Näherung I ( $\text{AH}_2$  Moleküle. *Zeitschrift für Naturforschung*, A16:790–799, 1961.
- M Schoenitz, A Navrotsky, und K Leinenweber. The enthalpy of transformation of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -I (portlandite) to  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -II ( $\text{EuI}_2$  structure) by low-temperature DSC. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27:604–609, 2000.
- M D Segall, P J D Lindan, M J Probert, C J Pickard, P J Hasnip, S J Clark, und M C Payne. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14:2717–2744, 2002.
- M D Segall, C J Pickard, R Shah, und M C Payne. Population analysis in plane-wave electronic structure calculations. *Molecular Physics*, 89(2):571–577, 1996a.
- M D Segall, R Shah, C J Pickard, und M C Payne. Population analysis of plane-wave electronic structure calculations of bulk materials. *Physical Review B*, 54(23):214103–1–4, 1996b.
- A Shayesteh, K Tereszchuk, und P F Bernath. Infrared emission spectra of  $\text{BeH}_2$  and  $\text{BeD}_2$ . *Journal of Chemical Physics*, 118(8):3622–3627, 2003.
- D M Sherman. Hartree-Fock band structure, equation of state, and pressure-induced hydrogen bonding in brucite,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . *American Mineralogist*, 76:1769–1772, 1991.
- K Shinoda und N Aikawa. Interlayer proton transfer in brucite under pressure by polarized IR spectroscopy to 5.3 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 25:197–202, 1998.
- K Shinoda, M Yamakata, T Nanba, H Kimura, T Moriwaki, Y Kondo, T Kawamoto, N Niimi, N Miyoshi, und N Aikawa. High-pressure phase transition and behavior of protons in brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : a high-pressure-temperature study using IR synchrotron radiation. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29:396–402, 2002.
- G S Smith, Q C Johnson, D K Smith, D E Cox, R L Snyder, R-S Zhou, und A Zalkin. The Crystal and Molecular Structure of Beryllium Hydride. *Solid State Communications*, 67(5):491–494, 1988.
- J V Smith und C S Blackwell. Nuclear Magnetic Resonance of Silica Polymorphs. *Nature*, 303:223–225, 1983.

- F Stewner. Die Kristallstruktur von  $\alpha$ - $\text{Li}_3\text{BO}_3$ . *Acta Crystallographica*, B27:904–910, 1971.
- H T Stokes und R D Swinney. Model for  $\text{CN}^-$  reorientations in the low-temperature phases of KCN and NaCN. *Physical Review B*, 31(11):7133–7137, 1985.
- T J Tague und L Andrews. Reactions of Beryllium Atoms with Hydrogen. Matrix Infrared Spectra of Novel Product Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 115:12111–12116, 1993.
- D M Teter, G V Gibbs, M B Boisen Jr, D C Allan, und M P Teter. First-principles study of several hypothetical silica framework structures. *Physical Review B*, 52(11), 1995.
- M. P. Teter, M. C. Payne, und D. C. Allan. Solution of Schrödinger equations for large systems. *Phys. Rev. B*, 40:12255–12263, 1989.
- A B Thompson. Water in the Earth’s upper mantle. *Nature*, 358:295–302, 1992.
- N Troullier und J L Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3):1993–2006, 1991.
- S Tsuneyuki, M Tsukada, H Aoki, und Y Matsui. First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics. *Physical Review Letters*, 61(7):869–872, 1988.
- P Vajeeston, P Ravindran, A Kjekshus, und H Fjellvåg. Structural stability of  $\text{BeH}_2$  at high pressures. *Applied Physics Letters*, 84(1):34–36, 2004.
- B W H van Beest, G J Kramer, und R A van Santen. Force Fields for Silicas and Aluminophosphates Based on *ab initio* Calculations. *Physical Review Letters*, 64(16):1955–1958, 1990.
- D Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 41:7892–7895, 1990.
- H J Verweel und J M Bijvoet. Die Kristallstruktur von NaCN. *Zeitschrift für Kristallographie*, 100: 201–207, 1938.
- Y Wang, J Jiang, Y L Liu, F Y Cai, und L Z Zeng. The elastic and piezoelectric properties of a lithium triborate single crystal. *Applied Physics Letters*, 67(17):2462–2464, 1995.
- B Weckler und H D Lutz. Near-infrared spectra of  $\text{M}(\text{OH})\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Ca}, \text{Cd}, \text{Sr}$ ),  $\text{Zn}(\text{OH})\text{F}$ ,  $\gamma$ - $\text{Cd}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ , and brucite-type hydroxides  $\text{M}(\text{OH})_2$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ ). *Spectrochimica Acta Part A*, 52:1507–1513, 1996.
- J. A. White und D. M. Bird. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total energy calculations. *Phys. Rev. B*, 50:4954–4957, 1994.

- B Winkler. Introduction to Computational Crystallography. *Zeitschrift für Kristallographie*, 214: 506–527, 1999.
- B Winkler, M Chall, C Pickard, und V Milman. A computer simulation study of domain walls in  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . *Journal of Physics - Condensed Matter*, 12(9):2093–2101, 2000.
- B Winkler und M T Dove. Parameterized Model Calculations in 'Computational Mineralogy'. In B Winkler, editor, *1<sup>st</sup> Kiel Workshop on the Application of Computer Simulations to Mineralogy*, volume 1 of *Berichte aus den Arbeitskreisen der DGK*, chapter 2, pages 11–55. Deutsche Gesellschaft für Kristallographie, 1998.
- B Winkler, K Langer, und P G Johannsen. The influence of pressure on the OH valence vibration of zoisite - an infrared spectroscopic study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 16:688–671, 1989.
- B Winkler, V Milman, B Hennion, M C Payne, M-H Lee, und J S Lin. Ab Initio Total Energy Studies of Brucite, Diaspore and Hypothetical Hydrous Wadsleyite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22:461–467, 1995a.
- B Winkler, V Milman, und M Kunz. Theoretical investigation of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -II. *European Journal of Mineralogy*, 14:557–560, 2002.
- B Winkler, V Milman, und M C Payne. Ab initio total energy studies of minerals using density functional theory and the local density approximation. *Mineralogical Magazine*, 59:589–596, 1995b.
- B Winkler, C J Pickard, M D Segall, und V Milman. Density-functional study of charge disordering in  $\text{Cs}_2\text{Au(I)Au(III)Cl}_6$  under Pressure. *Physical Review B*, 63:16317–16320, 2001.
- A A Wu und F O Ellison. Method of diatomics in molecules. vi.  $\text{beH}_2$ . *Journal of Chemical Physics*, 48(2):727–732, 1968.
- P J Wyllie und A L Boettcher. Liquidus Phase Relationships in the System  $\text{CaO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$  to 40 Kilobars Pressure with Petrological Applications. *American Journal of Science*, 267A:489–508, 1969.
- X Xia, D J Weidner, und H Zhao. Equation of state of brucite: Single-crystal Brilluain spectroscopy study and polycrystalline pressure-volume-temperature measurement. *American Mineralogist*, 83:68–74, 1998.
- D Xue, K Betzler, H Hesse, und D Lammers. Nonlinear optical properties of borate crystals. *Solid State Communications*, 114:21–25, 2000.
- X Xue und M Kanzaki. An ab initio calculation of  $^{17}\text{O}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR parameters for  $\text{SiO}_2$  polymorphs. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 16:245–259, 2000.

- T Yamanaka, T Nagai, und T Tsuchiya. Mechanism of pressure-induced amorphization. *Zeitschrift für Kristallographie*, 212:401–410, 1997.
- F Zigan und R Rothbauer. Neutronenbeugungsmessungen am Brucit. *Neues Jahrbuch Mineralogie*, pages 137–143, 1967.
- E Zintl, A Harder, und B Dauth. Gitterstruktur der Oxide, Sulfide, Selenide und Telluride des Lithiums, Natriums und Kaliums. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 40:588–593, 1934.
- E Zobetz. Über die Gestalt von  $\text{BO}_3$  Gruppen. *Zeitschrift für Kristallographie*, 160:81–92, 1982.
- A Zupan, P Blaha, K Schwarz, und J P Perdew. Pressure-induced phase transitions in solid Si,  $\text{SiO}_2$ , and Fe: Performance of local-spin-density and generalized-gradient-approximation density functionals. *Physical Review B*, 58(17):11266–11272, 1998.



# Anhang A

## Veröffentlichungen

Aus dieser Arbeit sind folgende Veröffentlichungen entstanden:

- Paper: U. Hantsch, B. Winkler, K. Refson, V. Milman. *Na<sub>3</sub>O(CN): Ab initio calculations on a multidomain structure*. Physical Review B (2004), im Druck.
- Paper: U. Hantsch, B. Winkler, C. J. Pickard, J. D. Gale, M. C. Warren, V. Milman, F. Mauri. *Theoretical Investigation of Moganite*. European Journal of Mineralogy (2004), im Druck.
- Paper: U. Hantsch, B. Winkler, V. Milman. *Theoretical Investigation of BeH<sub>2</sub>*. Chemical Physics Letters 378, 343-348 (2003)
- Abstract: U. Hantsch, B. Winkler, V. Milman. *Compression Mechanism of Moganite*. Zeitschrift für Kristallographie, Supplement 21, p. 113 (2004)
- Abstract: U. Hantsch, C. Pickard, B. Winkler, F. Mauri, V. Milman. *Theoretical investigation of moganite*. Book of Abstracts, ECM 21, p. 140 (f2.m2.p1) (2003)
- Abstract: U. Hantsch, B. Winkler, V. Milman. *Theoretical investigation of BeH<sub>2</sub>*. Zeitschrift für Kristallographie, Supplement 20, p. 90 (2003)
- Abstract: U. Hantsch, B. Winkler. *Na<sub>3</sub>O(CN) : Ab initio calculations on a multidomain structure*. European Journal of Mineralogy, Supplement 14, p. 62 (2002)
- Abstract: U. Hantsch, M. Hytha, A. Friedrich, B. Winkler, V. Milman. *Ab Initio Investigations of  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub> and its High Pressure Phase  $\beta$ -II-Ba(OH)<sub>2</sub>*. Acta Crystallographica A58, Supplement, C333 (2002)
- Abstract: U. Hantsch, M. Hytha, A. Friedrich, B. Winkler, V. Milman. *Theoretical Investigation of  $\beta$ -Ba(OH)<sub>2</sub>*. Zeitschrift für Kristallographie, Supplement 19, p. 83 (2002)

Weitere Veröffentlichungen:

- Paper: B. Winkler, M. Hytha, U. Hantsch, V. Milman. *Theoretical Study of the Structures and Properties of  $\text{SrSiAl}_2\text{O}_3\text{N}_2$  and  $\text{Ce/Si}_4\text{O}_4\text{N}_6/\text{O}$* . Chemical Physics Letters 343, 622-626 (2001)
- Abstract: U. Hantsch, W. Schranz, E. Tillmanns. *Der Hochtemperatur-Phasenübergang des  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$* . Zeitschrift für Kristallographie, Supplement 17, p. 196 (2000)



# Anhang B

## Danksagung

Hiermit möchte ich allen danken, die direkt oder indirekt zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben. Dazu zählen unter anderem

- meine Eltern, die mir es überhaupt erst ermöglicht haben zu studieren,
- die Professoren und wissenschaftlichen Mitarbeiter, mit denen ich es im Laufe meiner Uni-Karriere zu tun bekam: allen voran natürlich mein Doktorvater Prof. Björn Winkler sowie Dr. Karsten Knorr, der sich dankenswerterweise dazu bereit erklärt hat, Co-Gutachter meiner Arbeit zu sein; meine Diplomarbeitsbetreuer Prof. Tillmanns und Prof. Schranz; Prof. Volker Heine; meine Kollegen und Leidensgenossen Dr. (!) Andreas Kahle, Oleksiy Dubinin und Dr. Marek Hytha sowie alle anderen guten Geister aus Wien, Kiel und Frankfurt am Main,
- die Deutsche Forschungsgemeinschaft, der ich für die Genehmigung einer Doktorandenstelle im Teilprojekt Wi1232/10 des Schwerpunktprogrammes 1056 'Strukturgradienten in Kristallen' sehr dankbar bin,
- meine Freundinnen und Freunde, die ich im Laufe meines Lebens kennenlernen durfte und die mir in guten wie in schlechten Zeiten zur Seite standen - DANKE!!!



# Anhang C

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name	Ute Hantsch
Anschrift (privat)	Hartmannsweilerstr. 66 65933 Frankfurt am Main
Geburtsdatum	08.03.1977
Geburtsort	Wien
Nationalität	Österreich

### Ausbildung

1987-1995	Bundesgymnasium Bruck/Mur <b>Reifeprüfung:</b> 20.06.1995, mit Auszeichnung
1995-1997	Studium der Erdwissenschaften an der Universität Wien, Österreich <b>Erstes Diplom:</b> 16.09.1997
1997-2000	Studium der Mineralogie/Kristallographie an der Universität Wien, Österreich <b>Zweites Diplom:</b> 19.12.00, mit Auszeichnung <b>Thema:</b> <i>'Untersuchung mesoskopischer Strukturen am Hochtemperaturphasenübergang des <math>\text{NH}_4\text{LiSO}_4</math> mit Hilfe physikalischer und röntgenographischer Methoden'</i> Diplomväter: Prof. E. Tillmanns (Kristallographie), Prof. W. Schranz (Experimentalphysik)

